HUTNIK

CZASOPISMO POŚWIĘCONE SPRAWOM HUTNICTWA POLSKIEGO

ROK XIII KATOWICE - PAŹDZIERNIK - 1946 ZESZYT 10

Mgr Karol ACKERMAN
Trzebinia

Pomiary wiskozy popiołów niektórych węgli polskich w wysokich temperaturach

Popioły z węgli kamiennych zmieniają w wysokich temperaturach paleniska przemysłowego swój stan skupienia. Topią się one w tych temperaturach i przechodzą stopniowo w coraz bardziej łatwo płynną ciecz. Te przemiany powodują poważne trudności. Zjawiska te musi się brać pod uwagę przy konstrukcji pieców oraz przy ich przemysłowej eksploatacji.

Kilka charakterystycznych przykładów.

1) Zdarza się często, że w palenisku rusztowym temperatura dochodzi do takiej wysokości, że żużel staje się łatwo płynny. Skleja on wtedy niespalone cząsteczki węgla i tworzy wraz z nimi ciągliwą skorupę, oblepiającą ruszty. Skorupa taka zmniejsza wzgl. odcina dopływ powietrza do paleniska i uniemożliwia lub poważnie utrudnia spalanie. Niekiedy udaje się — mimo wszystko — utrzymać piec w ruchu, ale i w tych wypadkach szkody są poważne, gdyż żużel atakuje ruszty i zmniejsza okres ich eksploatacji. Poza tym, cząsteczki węgla, oklejone stopionym żużlem, nie biorą udziału w procesie spalania, co pogarsza bilans cieplny paleniska.

2) Jeżeli żużel węglowy przejdzie w stan łatwo płynny w palenisku kotła wodno-rurkowego, urządzonego na pył węglowy, wówczas zamiast tzw. popiołu lotnego mamy do czynienia z mgłą kropelek stopionego żużla. Kropelki takie, zetknąwszy się z chłodniejszymi ścianami rurek wodnych lub kanałów gazowych, krzepną, tworząc skorupy o rosnącej grubości. Jasne jest, że takie skorupy pogarszają początkowo, a w końcu uniemożliwiają dalszą eksploatację urządzenia.

3) Niektóre przemysły napotykają na specyficzne trudności, wywoływane zmianami stanów skupienia żużli węglowych. Należą tutaj np. przemysły, używające pieców obrotowych, ogrzewanych bezpośrednio przez spalanie pyłu węglowego we wnętrzu pieca. Znane jest, przy użyciu takich pieców, tworzenie się tzw. pierścieni. Są to narosty o zmiennym składzie chemicznym, powstające stale w oznaczonej odległości od dyszy, wdmuchującej pył węglowy do pieca. Narosty te mają kształt mniej więcej regularnych pierścieni i odznaczają się tym, że jeśli zaczną powstawać, rosną b. szybko, zmniejszają czynną średnicę pieca i wkrótce powodują jego zatrzymanie. Po takim zatrzymaniu musi się ostudzić piec i mechanicznie usunąć narosty. Stwierdzono, że przyczyną tworzenia się „pierścieni" w piecach obrotowych jest najczęściej żużel węglowy. Cząsteczka węgla spala się w piecu obrotowym w powietrzu, a pozostała z niej cząsteczka stopionego żużla opada, przeważnie w oznaczonej odległości od wylotu dyszy węglowej. Odległość ta zależy od grubości przemiału pyłu węglowego, siły podmuchu dyszy, ciągu panującego w piecu itd. Jeśli opadające cząsteczki żużla są stopione, jeżeli jest ich stosunkowo dużo i tworzą z materiałem wypalonym w piecu związki topliwe w tzw. strefie spiekania, wówczas sklejają one cząsteczki niestopionego osadu i tworzą przy obrotowym ruchu pieca opisane wyżej pierścienie.

4) Najbardziej znane są trudności w prowadzeniu pieców przemysłowych, wywoływane przez korozyjne działanie żużli węglowych na wykładziny ogniotrwałe palenisk i innych części pieców.

Zachowanie się żużla węglowego wobec wykładziny ogniotrwałej zależy od jego składu chemicznego i stanu skupienia w temperaturze pracy pieca. Jeżeli żużel osiągnie w temperaturze pieca odpowiedni stopień płynności, wówczas zaczyna on spływać po ścianach i spadać kroplami ze sklepienia. Płynny żużel wchodzi w reakcję chemiczną z materiałem wykładziny na powierzchni ściany, rozpuszcza ją w sobie i wypłukuje. Poza tym wsiąka on w ścianę i rozpuszcza w jej wnętrzu składniki, mniej wobec siebie chemicznie odporne.

W ten sposób ulega rozluźnieniu cała struktura wykładziny. Żużel, spływając, wypłukuje mechanicznie ziarna wykładziny o rozluźnionej uprzednio spoistości. Proces ten trwa tak długo, aż grubość ścian pieca i ich zdolność izolacyjna zmniejszy się do tego stopnia, że temperatura wewnętrznej powierzchni ścian pieca spadnie poniżej krytycznej i żużel zacznie na tej powierzchni krzepnąć, tworząc zastygniętą warstwę, chroniącą przed dalszą korozją. Grubości ścian, przy których ustaje korozja, bywają jednak, niestety, często mniejsze, niż wymagają tego potrzeby statyczno-konstrukcyjne. W takim wypadku piec ulega zniszczeniu.

Duże praktyczne znaczenie zagadnienia skierowało już dość dawno uwagę na konieczność badania zmian stanów skupienia popiołów z węgla kamiennego w wysokich temperaturach. Początkowo prowadzono badania w kierunku oznaczenia najrozmaitszymi metodami punktu topliwości żużli węglowych. H. Le Chatelier (1), J. W. Cobb (2) i Constam (3) przeprowadzili pierwsze pomiary topliwości popiołu z węgla kamiennego metodą stożków Segera. Fieldner, Hall, A. L. Feild i K. Endell (4) zmienili tę metodę o tyle, że obserwowali nie uginanie się stożka lecz jego kurczenie się. Badacze ci zauważyli po raz pierwszy wpływ atmosfery na topienie się żużla węglowego. Stwierdzili oni mianowicie, że żużel w atmosferze utleniającej osiąga najwyższą temperaturę topnienia, w redukującej średnią, a w mieszanej najniższą. Sinnat (5) i jego współpracownicy zastosowali zamiast stożków pręciki, formowane z popiołów, Burgess (6) zaś obserwował zachowanie się poszczególnych ziarn popiołu na ogrzewanej blasze platynowej, mierząc temperaturę za pomocą mikropyrometru. Uważa on za punkt topliwości moment, w którym obserwowana przez mikroskop ostra krawędź ziarna popiołu zatraca swoje ostre kontury i zaokrągla się. Bro (7) obserwował przez lunetę z mikrometrem ubytek stożka z popiołu, umieszczonego w piecu elektrycznym. Metodę tę rozwinęli i ulepszyli K. Endell i C. Wens (8). Badacze ci oznaczali punkt, w którym na powierzchni stożka znajdzie się tyle substancji stopionej, że przez lunetę można zauważyć charakterystyczny połysk.

Bunte i Baum (9) zwrócili uwagę na nieścisłość podawanego przez ich poprzedników tzw. punktu topliwości popiołów z węgla kamiennego. Żużle węglowe są krzemianami lub glinokrzemianami, o b. skomplikowanej budowie, a raczej nawet mieszaninami różnych krzemianów i glinokrzemianów, które częściowo krystalizują, częściowo zaś zastygają w postaci szkliwa. To powoduje, że nie można u nich stwierdzić punktu topliwości, a raczej większy lub mniejszy zakres topnienia. Bunte i Baum zastosowali do badania tego zakresu znane w ceramice urządzenie do badania wytrzymałości materiałów ogniotrwałych na ciśnienie w wysokiej temperaturze. Formowali oni z popiołów walce o wysokości i średnicy 25 mm i poddawali je w piecu kryptolowym działaniu wysokiej temperatury, przy równoczesnym obciążeniu 25 gr/cm^2. Urządzenie graficzne notowało ubytek wysokości próbki ze wzrostem temperatury. Bunte i Baum otrzymali w ten sposób charakterystyczne krzywe zmiękczenia popiołów z węgli kamiennych w zależności od temperatury.

Wszystkie opisane powyżej badania udowodniły doświadczalnie, że przejście ze stanu stałego do ciekłego odbywa się u żużli węglowych stopniowo i ścisłe oznaczenie „punktu", a nawet dokładnie ograniczonego „zakresu topnienia", jest niemożliwe. Wyniki otrzymywane różnymi metodami nie zgadzają się z sobą i nie dają materiału doświadczalnego, porównywalnego i uzupełniającego się nawzajem.

Oznaczanie „punktów" i „zakresów topnienia" popiołów węglowych nie daje zresztą wystarczających praktycznych wskazówek o ich zachowaniu się w palenisku. Dla uzyskania tych wskazówek o wiele ważniejsze jest zbadanie krzywych zależności wiskozy żużli węglowych od temperatury, już po stopieniu. Szczególnie ważne jest oznaczenie temperatury, w której wiskoza stopionego żużla osiąga wartość 500 — 1000 Poise, a następnie 200

Poise. Osiągnięcie przez stopiony żużel 500—1000 Poise oznacza, że zaczyna on z widoczną, możliwą do oznaczenia szybkością, spływać z pionowej ściany. Przy takim stopniu płynności występują już wyraźnie siły kapilarne klejące (sklejanie cząstek węgla lub innych stałych substancji przez żużel itp.) oraz działanie korozyjne żużla.

Przy wiskozie ok. 200 Poise spływa już żużel szybko kroplami i jego niszczące działanie jest odpowiednio spotęgowane.

Wielkie znaczenie mierzenia wiskozy żużli dla badania ich korozyjnego działania na materały ogniotrwałe udowodnił w 1938 r. w swej cennej pracy R. Fehling (10). Zwrócił on uwagę na powierzchniowy charakter reakcji między żużlem a wykładziną ogniotrwałą. Fehling określa szybkość nadżerania materiałów ogniotrwałych przez żużel wzorem:

$$a = \frac{\gamma T}{\eta^{2/3}} \left(\frac{l\, m}{\cos\alpha} H \psi K B\right)^{1/9}$$

a — nadżeranie materiału ogniotrwałego przez żużel w kierunku prostopadłym do powierzchni ściany
l — długość ściany w cm
γ — rozpuszczalność materiału ogniotrwałego na gram żużla
m — zawartość popiołu w węglu w kg/kg
ψ — ta część popiołu, która osadza się jako popiół lotny na ścianie
K — obciążenie paleniska w Kal/m³.h
B — stosunek powierzchni ściany do objętości paleniska w m²/m³
H — wartość opałowa węgla
α — kąt nachylenia ściany
T — temperatura bezwzględna
η — wiskoza

Analiza tego wzoru, potwierdzonego zresztą przez pomiary doświadczalne (11), doprowadza do wniosku, że o korozji ściany ogniotrwałej praktycznie decyduje wielkość dwóch wartości γ i η, ze wszystkich bowiem zmiennych, których funkcją jest „a", tylko γ, η i T mają we wzorze wielki wykładnik potęgowy. Wszystkie inne zaś, zależnie od konstrukcji pieca, występują we wzorze z wykładnikiem $^1/_9$. Z czynników, mających wyraźny wpływ na szybkość reakcji, temperatura bezwzględna „T" jest narzucona zwykle przez proces odbywający się w piecu i wahania jej są praktycznie niewielkie. Tak np. wahania temperatury 1300—1500° oznaczają zmiany w ramach 6%. Okazuje się więc, że szybkość korozji ściany ogniotrwałej jest praktycznie funkcją rozpuszczalności materiału ogniotrwałego w żużlu oraz wiskozy żużla. Zależność szybkości korozji od rozpuszczalności materiału ogniotrwałego w żużlu, czyli od odpowiedniego dobrania budulca wykładziny do działającego na nią żużla, jest sprawą ogólnie znaną. Bliższego wyjaśnienia wymaga wielki wpływ wiskozy żużla na szybkość korozji. Tłumaczy się on powierzchniowym charakterem reakcji. W wysokiej temperaturze paleniska stopiony żużel spływa warstwą po ogniotrwałej ścianie. Ze spadkiem wiskozy przyśpiesza się korozja z rozmaitych względów i tak np.:

1) Łatwo płynny żużel wnika w pory materiału ogniotrwałego i powierzchnia zetknięcia a zatem i szybkość reakcji zwiększa się wielokrotnie. Żuzel rozpuszcza już nie tylko ścianę na powierzchni ale rozluźnia także jej budowę wewnętrzną i niszczy w ten sposób b. szybko.

2) Ze spadkiem wiskozy spływa żużel coraz szybciej ze ściany paleniska i w ten sposób coraz większe ilości żużla biorą w jednostce czasu udział w reakcji a zarazem zwiększa się korozja mechaniczna. Spływający żużel wypłukuje nienaruszone jeszcze ziarna materiału ogniotrwałego po uprzednim rozpuszczeniu spoiny poszczególnych ziarn.

3) W miarę jak żużel staje się łatwo płynny, zmniejsza się grubość warstwy, która spływa ze ściany. Warstwa taka izoluje zawsze cieplnie wykładzinę od paleniska, zaś w miarę tego jak się ta grubość zmniejsza, zmniejsza się też działanie izolacyjne warstwy a temperatura powierzchni ściany ogniotrwałej podnosi się i staje się bliższa temperatury paleniska.

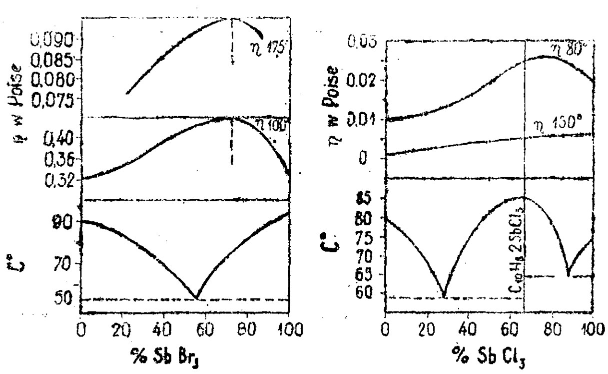
Podwyższenie się temperatury na powierzchni zetknięcia się ściany ogniotrwałej i żużla przyśpiesza naturalnie wybitnie reakcję.

4) Żużel, rozpuszczając materiał ogniotrwały na powierzchni zetknięcia, nasyca się w warstewce najbliższej do powierzchni styku i ten nasycony żużel traci zdolność dalszego rozpuszczania. W miarę tego jak zmniejsza się wiskoza, przyśpiesza się dyfuzja świeżego nienasyconego żużla do powierzchni reakcji. Dyfuzja ta jest coraz szybsza z dwóch powodów:

a) z powodu zmniejszenia się grubości warstwy żużla, przez którą świeży nienasycony żużel musi dyfundować,

b) ponieważ opór stawiany dyfuzji przez ośrodek o mniejszej wiskozie jest mniejszy.

Samo zbadanie topliwości nie pozwala na wysunięcie nawet przybliżonych wniosków o wiskozie stopu. Dowodzi tego szereg badań doświadczalnych. F. Hartmann (12) wykazał w swoich rozważaniach, że nie należy oceniać wiskozy mieszanin (jakimi są zawsze żużle) na podstawie ich izoterm topnienia. Cytuje on przykłady mieszanin trójfenylometanu z trójbromkiem antymonu i trójchlorku antymonu z naftalenem. Na podstawie krzywych topnienia tych mieszanin możnaby się było spodziewać zupełnie innego przebiegu krzywej wiskozy, w zależności od składu procentowego mieszaniny, niż to wykazują pomiary (rys. 1).



Rys. 1

W wypadku trójfenylometanu i trójbromku antymonu wykazują mieszaniny o składzie eutektyki, a więc o najniższym punkcie topnienia, po stopieniu, najwyższą wiskozę. Na podobne zjawiska wskazuje w swoich pracach Rait (13). Wykazał on, badając układ podwójny MnO — SiO_2, że w równych temperaturach odznaczają się najwyższą wiskozą te mieszaniny, których skład odpowiada eutektyce, a więc mieszaniny o najniższym punkcie topliwości.

Badania skomplikowanych mieszanin wykazują jeszcze większą rozbieżność między wykresami topnienia i wiskozy. Wynika stąd konieczność bezpośrednich pomiarów wiskozy. Pomiary takie umożliwił rozwój techniki doświadczalnej.

Pierwsze pomiary wiskozy cieczy przy normalnych temperaturach, w związku z rozwojem hydrodynamiki lepkiej cieczy, wykonano jeszcze przed 150 laty, podczas gdy pomiary wiskozy stopów przy temperaturach przekraczających 1 000° wykonano po raz pierwszy w 20-tych latach bieżącego stulecia. W ciągu ostatnich 25 lat pojawiło się wiele prac z wiskozymetrii przy wysokich temperaturach (żużle, metale, szkła, skały itp.), co wiąże się z mechanizacją produkcji w różnych gałęziach przemysłu (czarna i kolorowa metalurgia, hutnictwo szkła itd.), a także z rozwojem nowych gałęzi przemysłu (np. odlewów kamiennych, zużytkowaniem żużli metalurgicznych, produkcją włókien mineralnych itp.).

Należy zaznaczyć, że próby mierzenia wiskozy stopionych żużli przy temperaturze do 1 600° przeprowadził A. L. Feild (14) jeszcze w 1916 r., że pierwsze prace z wiskozy szkieł w temperaturze do 1500° opublikowali E. W. Washburn i G. R. Schelton (15) w 1920 r. i S. Englisch (16) w 1923 r., z wiskozy stopionych metali powyżej 1000° F. Sauerwald w 1924 r. (17).

Do mierzenia wiskozy stopów przy wysokich temperaturach zastosowano wszystkie zwykłe metody, które stosuje się w wiskozymetrii przy normalnych temperaturach: metodę wirującego cylindra, metodę spadającej kulki, metodę kapilar, metodę zanikających wahań i szereg innych.

Metoda wirującego cylindra jest najbardziej popularna dla wysokich temperatur. Większość prac ostatnich lat, a szczególnie z wiskozy stopionych krzemianów, wykonano tą metodą. Metodę wirującego cylindra stosuje się najczęściej w dwóch wariantach. W przyrządach pierwszego typu, cylindryczne naczynie ze stopem umieszcza się w piecu, wprowadza w ruch wirowy motorem lub mechanizmem zegarowym a wewnętrzny cylinder (zanurzony w stop), powieszony na nici, obraca się przy tym o oznaczony kąt. Ten wariant jest b. wygodny dla mało lepkich stopów (1—50 Poise). W przyrządach drugiego typu, jako bardziej wygodnych dla b. lepkich stopów krzemianowych, umieszcza się cylindryczny tygiel nieruchomo w piecu a wewnętrzny cylinder umocowuje się na łożyskach kulkowych i wprawia w ruch za pomocą spadającego ciężarka.

O tych dwu wariantach można wypowiedzieć następujący ogólny wniosek: pierwszy odznacza się wielką dokładnością, szczególnie dla stopów o niezbyt wielkiej lepkości, konstrukcja jednak drugiego wariantu jest o wiele mocniejsza, a przy pomiarach stopów o wielkiej lepkości można osiągnąć dokładność

niemniejszą niż przy użyciu pierwszego wariantu.

Prawie wszystkie przyrządy wymagają cechowania, a stopień dokładności pomiarów zależy w dużej mierze od dokładności cechowania. Tylko w niektórych przyrządach wylicza się lepkość bezpośrednio w jednostkach absolutnych. Dla otrzymania porównywalnych wyników pożądane jest sprawdzanie przyrządów różnych laboratoriów za pomocą jakiejkolwiek oznaczonej substancji (np. stopionego bezwodnika kwasu borowego), której lepkość uprzednio dokładnie zmierzono.

Główną trudnością przy pomiarach lepkości w najwyższych temperaturach okazuje się wybór materiałów ogniotrwałych dla sporządzania naczynia na stopy. Najlepszym materiałem dla niemetalicznych stopów jest platyna, lecz pomiary w naczyniach platynowych lub platynowo-rodowych można przeprowadzić nie dla wszystkich kombinacji stopionych krzemianów i tylko w temperaturach niższych od 1500°.

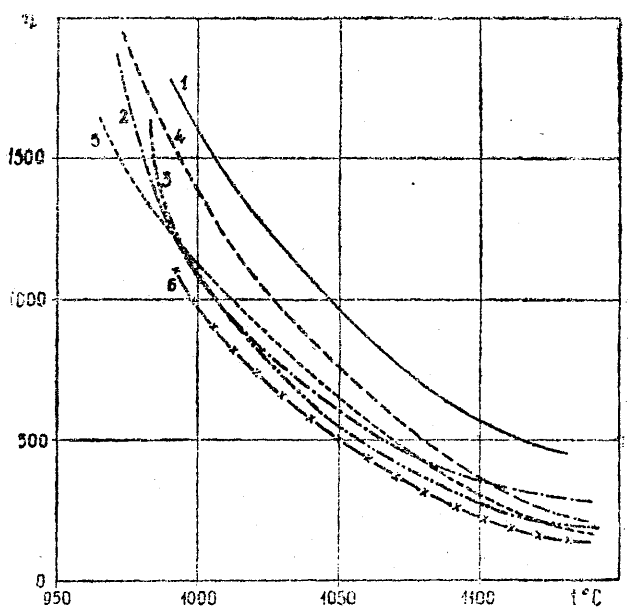
W szeregu wypadków można otrzymać zadowalające wyniki, stosując cylindry z alundunu lub innych wysokoogniotrwałych materiałów. Dla badania lepkości żużli szereg autorów używa cylindrów z grafitu, żelaza lub wysokotopliwej stali.

Problem materiałów ogniotrwałych dla wiskozymetrów, używanych w najwyższych temperaturach, należy jednak do tej chwili uważać za nierozstrzygnięty.

Obserwuje się dwa zasadnicze typy krzywych zależności wiskozy od temperatury w mieszaninach, zawierających krzemionkę, bezwodnik kwasu borowego itp. Zwykle, w wypadku gdy stopiona masa ciężko krystalizuje i ma skłonność do zastygania w postaci szkliwa, wiskoza zmienia się z temperaturą stopniowo i b. regularnie. Stopy takie nazywamy „długimi" a należą do nich przeważnie mieszaniny o znacznej zawartości krzemionki, bezwodnika kwasu borowego itp. (szkła, kwaśne skały, kwaśne żużle itp.). Inaczej zachowują się stopy bardziej zasadowe a w szczególności większość żużli, zasadowe skały, minerały itd. Są to tzw. „stopy krótkie".

Krzywa η—t takich stopów składa się zasadniczo z 2 gałęzi. Jedna z nich jest prawie równoległa do osi temperatur, druga do osi wiskoz. Temperatura, przy której wiskoza zaczyna nagle zmieniać swoje wartości (krzywa η—t zmienia kierunek), oznacza zwykle temperaturę początku krystalizacji. Przy ostyganiu stopu tego typu, zagrzanego do wysokiej temperatury, rośnie początkowo wiskoza mimo spadku temperatury b. nieznacznie, ale po przekroczeniu charakterystycznego punktu wzrost wiskozy jest już b. szybki, w stopie bowiem rozpoczęła się krystalizacja i mamy już do czynienia z mieszaniną mniej lub więcej wyraźnie heterogeniczną.

Jednym z ciekawych zagadnień okazuje się wpływ atmosfery pieca na lepkość roztopionych krzemianów. W tym kierunku jest mało prac. Można wskazać na prace A. E. J. Vickersa (18), który w wiskozymetrze z wirującym cylindrem mierzył lepkość stopionego szkła w atmosferze różnych gazów (rys. 2).



1-powietrze, 2-CO_2, 3-para wodna, 5-NH_3, 6-SO_2

Rys. 2

Na rysunku widać, że dla wszystkich badanych gazów (CO_2, para wodna itd.) wiskoza okazała się niższa niż dla powietrza. Szczególnie wyraźne obniżenie wiskozy obserwuje się w obecności SO_2.

Pierwsze pomiary wiskozy żużli węglowych wykonali K. Endell i C. Wens dla popiołów z niektórych węgli niemieckich (8).

Przygotowanie prób żużla.

Do pomiarów swych użyłem żużli kopalń reprezentujących różne zagłębia polskie.

1. Kopalnia „Artur" w Sierszy Wodnej (zagłębie krakowskie).
2. Francusko-Włoskie T-wo Górnicze w Dąbrowie Górniczej (zagłębie dąbrowskie).

3. Kopalnia „Saturn" w Sosnowcu (zagłębie dąbrowskie).
4. Kopalnia „Bielszowice" w Bielszowicach (zagłębie górnośląskie).
5. Kopalnia „Emma" w Niedobczycach (zagłębie górnośląskie).
6. Kopalnia „Rymer" w Niedobczycach (zagłębie górnośląskie).
7. Kopalnia „Jadwiga" w Pietwałdzie (zagłębie karwińskie).
8. Kopalnia „Barbara" w Karwinie (zagłębie karwińskie).

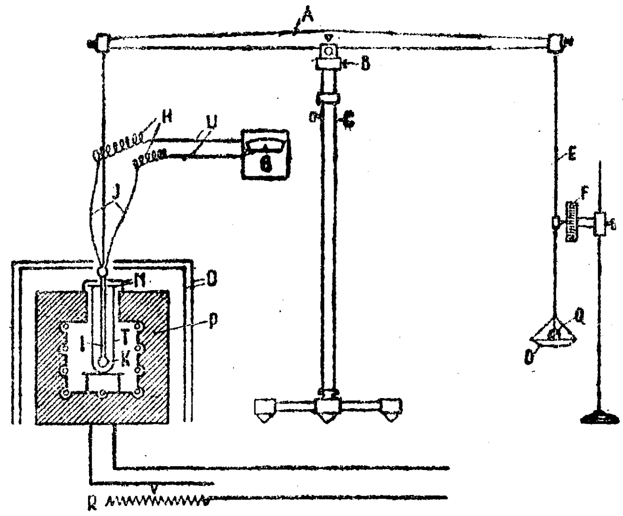
Dobrze wymieszane przeciętne próbki umieszczałem w tyglach korundowych w piecu do wypalania szamoty. Podczas kilkudziesięciogodzinnego ogrzewania do temperatury 1550° powstawał jednolity stop, pozbawiony już dokładnie tych części, które w temperaturach tysiąca kilkuset stopni przechodzą w stan gazowy. Usunięcie ich było konieczne, gdyż w przeciwnym razie wywoływały pienienie się żużla i uniemożliwiały dokładny pomiar. Po pomiarach analizowałem badany żużel.

Aparatura.

B. poważne trudności sprawiało początkowo, wobec silnych właściwości korozyjnych stopionych żużli węglowych, dobranie odpowiedniego materiału na tygle i inne części aparatury, stykające się bezpośrednio z żużlem. Masy ogniotrwałe, nawet tak odporne jak masa Pythagorasa o blisko 80% tlenku glinu, zżerał żużel b. głęboko już po godzinnym ogrzewaniu do 1400°. W masę cyrkonową wsiąkał szybko, mimo jej małej stosunkowo porowatości, rozpuszczał lepiszcze i powodował odpadanie nienaruszonego tlenku cyrkonu warstwami. Odpowiedni okazał się tylko topiony korund. Korozja była w tym wypadku minimalna a kłopotliwa była tylko mała wytrzymałość korundu na zmianę temperatury. Tygiel pękał po każdym pomiarze a inne części korundowe wytrzymywały zaledwie kilka pomiarów.

Do pomiarów użyłem, po ulepszeniu, wiskozymetru kulkowego, opisanego w publikacji Spotta, Irvine'a i Turnera (19) o pomiarach wiskozy szkła oraz w pracach Endella i współpracowników (rys. 3).

W elektrycznym piecu sylitowym P znajdował się tygiel korundowy T, o wymiarach: średnica wewnętrzna 30 mm, wysokość 150 mm. W środku tygla znajdowała się kulka korundowa K, o średnicy 16 mm, przechodząca w pręt korundowy I, o średnicy 5 mm i długości 160 mm, połączony za pomocą



Rys. 3.

mufki z prętem mosiężnym, zawieszonym na pryzmacie, kończącym belkę A czułej wagi (długość belki 1000 mm, wysokość wagi 1500 mm). Na drugim ramieniu wagi wisiał podobny pręt mosiężny ze wskazówką E, poruszającą się przy wahaniach wagi wzdłuż skali F, umocowanej na osobnym statywie. Zakończenie tego pręta stanowiła szalka D do umieszczania ciężarków Q. Łożysko dla pryzmatu środkowego belki było przesuwalne za pomocą precyzyjnych śrub B w dwóch prostopadłych do siebie poziomych kierunkach. Urządzenie to pozwalało na dokładne centrowanie kulki w tyglu. Poniżej znajdowała się śruba C do regulacji wysokości wagi. Temperatura pieca sylitowego regulowana była za pomocą wielostopniowej opornicy R. Tygiel przykryty był dwiema płytkami N, przewierconymi w środku: kwarcową i mikową. Waga zabezpieczona była przed promieniowaniem pieca za pomocą dwóch osłon O, z których jedna wykonana była z azbestu, ujętego w czarną blachę, a druga z polerowanej blachy cynowej.

Sposób oznaczania wiskozy.

Oznaczona siła Q, przyłożona do ramienia ze wskazówką, powodowała wyciąganie kulki ze stopu. Szybkość V poruszania się kulki w stopie jest wprost proporcjonalna do siły Q a odwrotnie do wiskozy stopu.

$$\eta = K\frac{Q}{V}$$

η — wiskoza w jednostkach C. G. S.

Q — siła, przyłożona do ramienia wagi, opatrzonego wskazówką, po uwzględnieniu straty na ciężarze kulki, spowodowanej parciem stopu

V — szybkość wskazówki (kulki) w cm/sek

K — stała

Wysokość warstwy stopionego żużla wynosiła przy wszystkich pomiarach 40 mm.

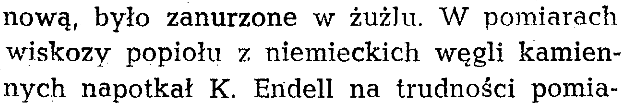
Cechowanie wiskozymetru.

Stała K nie zależy od siły Q, jest natomiast silnie zależna od wymiarów tygla, kulki i pręta oraz głębokości stopu. Do oznaczenia stałej K przy podanych wyżej wymiarach przeprowadziłem pomiary cieczy, o znanej wiskozie. Za taki wzorzec posłużył mi b. czysty olej rycynowy (preparat Kahlbauma do oznaczania współczynnika załamania światła), którego wiskoza w różnych temperaturch jest podana w literaturze (21). Opisany wiskozymetr kulkowy pozwala zmierzyć wiskozę od 10—10000 Poise.

Pomiar temperatury.

W pomiarach wiskozy żużli b. ważną rolę odgrywają, ze względu na złe przewodnictwo cieplne żużli i silną zależność ich wiskozy od temperatury, dokładne pomiary temperatury.

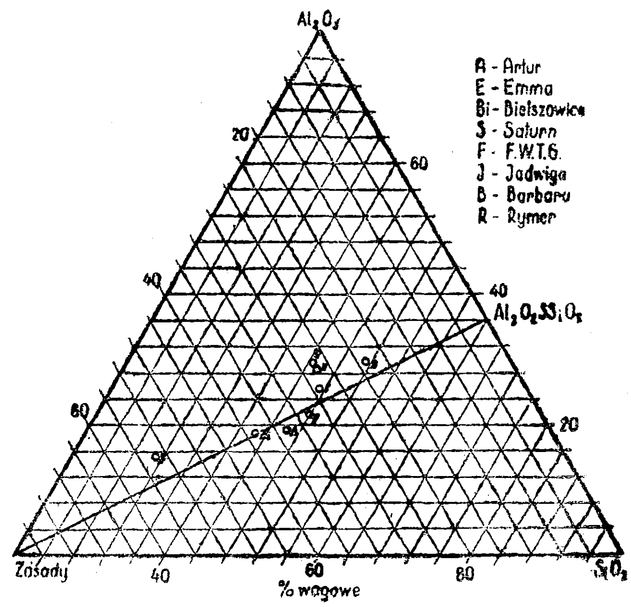
K. Endell, W. Muhlensiefen i K. Wagenmann (20) zwrócili na to uwagę w swojej pracy nad wiskozą żużli z hut miedzi. Mierzyli oni w tym wypadku temperaturę za pomocą termoelmentu, którego zakończenie, chronione rurką ogniotrwałą i specjalną rurką platynową, było zanurzone w żużlu. W pomiarach wiskozy popiołu z niemieckich węgli kamiennych napotkał K. Endell na trudności pomiarowe, gdyż zmuszony był użyć tygla i kulki z tworzywa ceramicznego, a nie platynowego, jak w wypadku żużli z hut miedzi. W tym



Rys. 4.

urządzeniu pozostawało za mało miejsca między kulką a ścianą tygla do umieszczenia rurki z termoelementem. Mierzono więc temperaturę na wysokości 5 mm ponad powierzchnią stopu. Zmniejsza to w wysokim stopniu dokładność pomiarów. K. A. Pohle (21) stwierdził, badając żużle hut żelaza, różnicę między temperaturą powierzchni i wnętrza stopionego żużla 30—70°.

W pomiarach swych użyłem jako pręta, w który przechodzi kulka K, podwójnej kapilary korundowej I, o średnicy zewnętrznej



Rys. 5

5 mm i średnicy otworów po 1 mm. W samej kulce znajdowało się wydrążenie o średnicy 4 mm i głębokości 4 mm. Do pomiarów temperatury służyła termopara platyna — platyna — rod. Druty przechodziły przez otwory podwónej kapilary a ich spoina znajdowała się w wydrążeniu kulki. Kulka i kapilara połączone były silnie zasadową zaprawą ogniotrwałą a miejsce połączenia uszczelnione b. cienką folią platynową. Górne końce drutów termopary J połączone były za pomocą b. giętkich (⌀ 0,02 mm) drutów srebrnych H i sztywnie umocowanych drutów miedzianych U (⌀ 2 mm) z galwanometrem G. Urządzenie to pozwalało mierzyć temperaturę we wnętrzu żużla bez umieszczenia specjalnej rurki między kulką a ścianą tygla (co miałoby niekorzystny wpływ na pomiar wiskozy). Druciki srebrne, w które przechodziło zakończenie termopary, były tak giętkie, że nie zmniejszały zupełnie czułości wagi.

Całe to urządzenie do pomiarów temperatury było, przed rozpoczęciem pomiarów i po ich zakończeniu, sprawdzane z wzorcowym termoelementem i galwanometrem, co pozwalało uwzględnić, niewielkie zresztą, różnice (15—25°), spowodowane oporem drucików srebrnych.

Sposób przeprowadzania pomiaru wiskozy.

Pomiary wiskozy żużli przeprowadzałem od chwili kiedy żużel był już łatwopłynny, podwyższając stopniowo temperaturę aż do tysiąca czterystu kilkudziesięciu stopni. Dalsze pomiary wykonywałem przy temperaturze opadającej.

Bezpośrednio przed każdym pomiarem utrzymywałem temperaturę przez kilka minut na stałym poziomie, opuszczając i wyciągając kulkę korundową dla dokładniejszego wymieszania żużla i wyrównania temperatury.

Poszczególne pomiary powtarzałem, a różnica wynosiła 5—10%.

Wyniki analiz i pomiarów uwidoczniają następujące tabele i rysunki:

Rozbiory chemiczne.

W a g o w o :

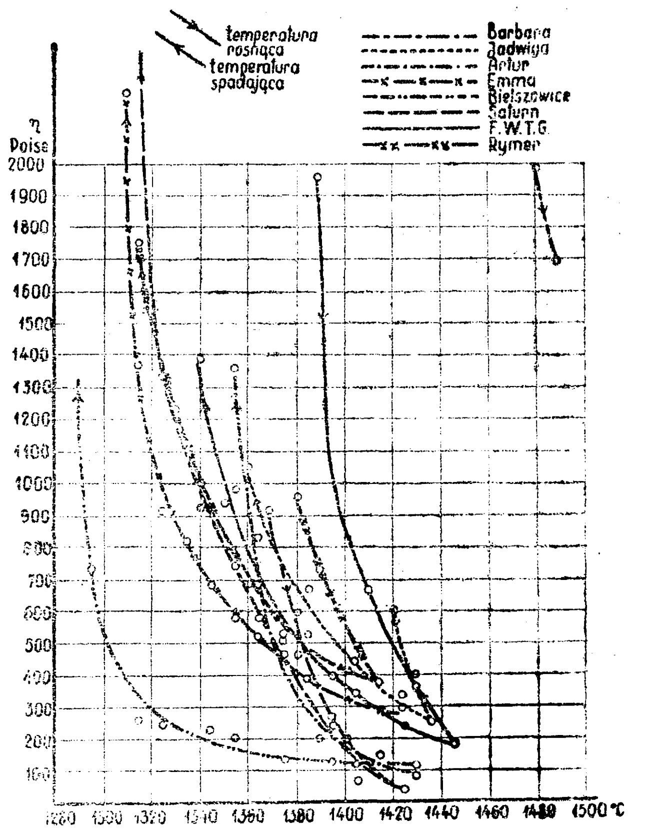
Kopalnie	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
„Artur"	46.20	19.40	26.20	4.85	3.35
„Emma"	45.25	28.50	12.35	8.82	5.20
„Bielszowice"	42.60	19.00	27.50	6.10	4.60
„Saturn"	31.70	15.20	22.80	18.40	18.00
„F. W. T. G."	47.60	21.80	18.50	7.72	4.30
„Rymer"	45.10	29.30	12.40	8.90	4.40
„Jadwiga"	47.30	25.66	18.85	5.42	3.05
„Barbara"	51.30	30.03	12.28	5.37	1.02

M o l a r n i e :

Kopalnie	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
„Artur"	59.1	14.8	12.8	6.8	6.5
„Emma"	53.7	19.9	5.1	11.3	9.2
„Bielszowice"	54.7	14.5	13.4	8.5	8.9
„Saturn"	36.4	10.3	9.9	22.8	20.6
„F. W. T. G."	57.7	15.8	8.5	10.1	7.9
„Rymer"	54.1	20.8	5.7	11.5	7.9
„Jadwiga"	59.1	19.0	8.9	7.3	5.6
„Barbara"	63.5	21.3	5.7	7.6	1.9

Z wyników analiz i pomiarów wypływa szereg wniosków:

1. Charakterystyczne dla wiskozy popiołów z węgla kamiennego jest, że krzywa $\eta - t$, mierzona przy rosnącej temperaturze, nie pokrywa się nigdy z pomiarami wykonanymi przy temperaturze opadającej. Na wykresie (rys. 6) uwidocznia się to w ten sposób, że dla poszczególnych żużli mamy wykres, składający się z dwóch części. Pierwsza z nich, oznaczona strzałkami skierowanymi w dół, stanowi krzywą, wykreśloną na podstawie pomiarów, wykonanych przy temperaturze rosnącej, druga zaś, oznaczona strzałkami skierowanymi w górę, wykreślona jest na podstawie pomiarów z tej samej próbki żużla, wykonanych przy temperaturze spadającej. Analiza wykresu (rys. 6) wykazuje, że równe wartości



Rys. 6.

wiskozy występują na krzywych podgrzewania w temperaturach ok. 50° wyższych, niż na krzywych chłodzenia. W szeregu wypadków mogłem przy studzeniu żużli stwierdzić jeszcze stosunkowo niską wiskozę w tych temperaturach, w których przy ogrzewaniu pomiar był niemożliwy, ponieważ próbka zachowywała się raczej jak ciało stałe. Z tych obserwacji wynika ważny wniosek, że lepkość żużli węglowych osiąga przy ochładzaniu ważne ze względów praktycznych wartości 1000 i 200 Poise w temperaturach niższych niż przy ogrzewaniu. Pociąga to za sobą konieczność jeszcze większej ostrożności w posługiwaniu się „punktami topliwości", wykonanymi metodą stożków Segera itp. Może się zdarzyć, że w przypadku paleniska kotłowego stopione kropelki żużla okleją rurki wodne, mimo że posiadać będą temperaturę niższą od „temperatury topliwości", oznaczonej za pomocą stoż-

ków Segera, mamy tu bowiem do czynienia z żużlem stopionym uprzednio w palenisku a następnie ochładzającym się. Zależność wiskozy od temperatury będzie więc w tym wypadku odpowiadała krzywej $\eta - t$ przy temperaturze opadającej. Podobne niespodzianki mogą wystąpić w praktyce także w szeregu innych sytuacji.

To różne zachowanie się żużli węgla kamiennego w temperaturze opadającej i rosnącej można wytłumaczyć w dwojaki sposób:

1) dysocjacją tlenku żelazowego w wysokich temperaturach,

2) zjawiskiem przechłodzenia cieczy.

Tlenek żelazowy dysocjuje w wysokich temperaturach według wzoru:

$$Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + O$$

Przy opadaniu temperatury przechodzi wytworzony tlenek żelazawy z powrotem w tlenek żelazowy. Stwierdzili to doświadczalnie dla żużli H. Salmang i J. Kaltenbach (22). Żużle o wyższej zawartości tlenku żelazawego są łatwiej topliwe i łatwiej płynne. W. Reering i K. Baum (23) tłumaczą ten wpływ tlenku żelazawego powstawaniem fajalitu ($Fe\ SiO_3$), który już w temperaturze 1100 do 1200° jest łatwopłynny. Ponieważ układ

$$Fe_2O_3,\ FeO,O$$

wraca przy obniżaniu się temperatury b. powoli do równowagi, więc i wiskoza osiągnęłaby prawdopodobnie, po odczekaniu dość długiego czasu, taką wartość, jaką wykazuje przy temperaturze rosnącej.

Obydwa zjawiska dysocjacji i przechłodzenia zachodzą najprawdopodobniej równocześnie. Nasuwa się tutaj konieczność doświadczalnego sprawdzenia tej hipotezy przez dalsze pomiary. Należałoby zatrzymać się w pewnej określonej temperaturze przy ochładzaniu żużla i przeprowadzić w dalszym ciągu pomiary przy stałej temperaturze. W myśl opisanych powyżej przypuszczeń układ powinien powoli wracać do równowagi, a tym samym wiskoza powinna wzrastać aż do osiągnięcia wartości, wykazywanej dla tejże samej temperatury przy ogrzewaniu.

2. Niewielka liczba zbadanych żużli pozwala mi tylko na ogólne wnioski o wpływie składu chemicznego na wiskozę w wysokich temperaturach. Stosunek tlenku krzemu do tlenku glinu był dla wszystkich żużli b. podobny. Wszystkie punkty leżą na wykresie (rys. 5) blisko linii $3SiO_2Al_2O_3$. Suma tlenku krzemu i tlenku glinu zapewnia, powyżej pewnej granicy, wysoką topliwość i wiskozę żużla. Za przykład może tu służyć żużel z węgla kopalni „Barbara", który zawiera 81,33% Al_2O_3 SiO_2 i wykazuje w b. wysokich temperaturach wysoką wiskozę.

Tlenek wapnia i tlenek magnezu obniżają naogół wiskozę żużli. Jeżeli jednak zawartość tych tlenków jest szczególnie duża („Saturn"), powodują one b. stromy przebieg krzywej zależności wiskozy od temperatury. Szczególnie silny jest wpływ tlenku żelaza w obecności dość dużej ilości krzemionki („Bielszowice"). Wskazywałoby to na słuszność poglądów Reeringa i Bauma o wpływie fajalitu.

3. Krzywe $\eta - t$ poszczególnych żużli przecinają się wzajemnie. Wynika z tego konieczność badania całej krzywej. Metody, któreby opierały się na mierzeniu lepkości w jednej lub dwu temperaturach, to znaczy na wykreślaniu krzywej $\eta - t$ za pomocą 1 lub 2 punktów, prowadziłyby do fałszywych wniosków o lepkości w temperaturach pomiędzy temperaturami pomiarów lub poza nimi.

Ponieważ pełne i dokładne pomiary zależności wiskozy stopionych popiołów węglowych od temperatur są kosztowne i kłopotliwe, należałoby dokładniej zbadać zależność tej właściwości żużli od ich składu chemicznego. Dla osiągnięcia tego celu konieczne jest przeprowadzenie systematycznych i b. rozległych badań krzywych $\eta - t$ dla większej liczby żużli węglowych, uzupełnienie ich istniejącymi badaniami innych rodzajów żużli (wielkopiecowych, martenowskich, metalurgii kolorowej itp.), jak również zbadanie sztucznych mieszanin, zbliżonych składem do żużli węglowych.

Rozporządzając takim materiałem możnaby było na podstawie składu chemicznego przewidzieć, z dużym przybliżeniem, przebieg krzywej $\eta - t$ dla każdego spotkanego w praktyce żużla, posługując się analogią z najbardziej zbliżonym chemicznie żużlem zbadanym.

4. Dla dokładnego zbadania właściwości hydrodynamicznych i wynikającego z nich zachowania się żużli węglowych w określonych warunkach praktycznych (np. nasiąkanie w głąb i w górę ściany ogniotrwałej) należałoby badanie wiskozy uzupełnić pomiarami napięcia powierzchniowego żużli w wysokich temperaturach.

5. Podczas przygotowywania dalszych prób do pomiarów stwierdziłem u żużli węgli z szeregu kopalń karwińskich jakościowo wielką lepkość w stosunkowo wysokich temperaturach. Nasuwa się przypuszczenie, że właściwość ta jest jednym z czynników, pozwalających otrzymać z wielu węgli karwińskich koks o dużej mechanicznej wytrzymałości na ściskanie w wysokich temperaturach.

Nieobecność w koksie fazy łatwopłynnej w wysokiej temperaturze (stopionego żużla o małej wiskozie), któraby osłabiała spoistość poszczególnych ziarn skoksowanego węgla i ułatwiała im zmiany wzajemnego położenia, zwiększa z pewnością wydatnie wytrzymałość mechaniczną koksu. Wydaje się uzasadnione sprawdzić powyższe przypuszczenia doświadczalnie.

W razie pozytywnych wyników wypłynęłoby zagadnienie możliwości zmiany niektórych właściwości koksu np. drogą sztucznej zmiany składu chemicznego popiołu węgla przed koksowaniem.

P R Z Y P I S Y.

1. H. Le Chatelier, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 102, 223—229 (1902).
2. J. W. Cobb, J. Soc. chem. Ind. Chem. et Ind. 23, 11—13 (1904).
3. Constam, Gas. J. 1160 (1913).
4. Fieldner, Hall i A. L. Feild, Bureau of mines Bulletin 129 (1918).
K. Endell, Glückauf 61, 1177—1189 (1925).
5. Sinnat, Owles i Simpkin, J. Soc. chem. Ind., Chem. et Ind. 42, 266—272 (1923).
6. Burgess, Bureau of Standards Paper Nr. 189 (1913).
7. Bro, Chaleur et Ind. III (1933).
8. K. Endell, C. Wens i P. Rosin, R. Fehling, Z. ausgew. Chem. (1935), Ber. Nr. 12.
9. Bunte i Baum, Gas u. Wasserfach 1929/97, 1929/833, Glückauf 1928/1733.
10. R. Fehling, Der Angriff von Kohlenschlacke auf feuerfeste Steine, dysertacja (1938).
11. C. R. Fettke i W. E. Stewart, Carnegie Inst. of Technol., Pittsbourgh Pa., Bulletin 73 (1936).
12. F. Hartmann, Ber. dtsch. Keram. Ges. 15, 375—390 (1934).
13. J. R. Rait, collabor Journ. Roy. Techn. Coll. (Glasgow) 4, 252 (1938); 4, 449 (1939).
14. A. L. Feild, Techn. Paper Bur. Mines, Nr. 157 (1916).
15. E. W. Washborn i G. R. Schelton, Journ. Amer. Cer. Soc. 3, 375 (1920).
University of Illin. Bull. Nr. 140 (1924).
16. S. Englisch, Journ. Soc. Glass Techn. 8, 205 (1924); 9, 83 (1925).
17. F. Sauerwald, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 135, 255 (1924).
18. A. E. J. Vickers, Journ. Soc. Chem. Ind. 57, 14 (1938).
19. V. H. Spott, D. Turner i E. Irvine, Proc. Roy. Soc. London A. 112 (1926/499).
20. K. Endell, W. Mullensiefen i K. Wagenmann, Metall u. Erz 29, 368 (1932).
21. K. A. Pohle, Ueber Verfahren zur Bestimmung der Viskosität von Schlacken, dysertacja (1932).
22. H. Salmang i J. Kaltenbach, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 8, 9—13 (1934/35).
23. W. Reering i K. Baum, Die Wärme 40, 766 (1930).

Inż. Cyryl NIEWIADOMSKI
Dziedzice

Stopy: Aluminium — Cynk — Magnez.

I. Wstęp.

Do stopów typu Al-Zn-Mg zaliczamy stopy o osnowie aluminiowej, zawierające cynk i magnez jako zasadnicze składniki stopowe, przy czym, wg obecnego stanu wiedzy o tych stopach, zawartość cynku powinna być w nich większa od zawartości magnezu.

Pierwszy patent, dotyczący omawianych stopów, zgłosił E. Murmann w 1900 r. (34).* Patent ten, ochraniający stopy o zawartości 0,98 — 15,3% Zn i 0,98 — 7,7% Mg z ew. dodatkiem 0,5 — 5,0% Bi, posiada jedynie znaczenie historyczne, ponieważ do 1926 r. stopy Al-Zn-Mg nie znalazły żadnego zastosowania praktycznego. Dopiero gdy W. Sander i K. L. Meissner wykazali w szeregu prac (3,5,8), zainicjowanych przez W. Guertlera, że stopy Al-Zn-Mg są podatne do starzenia naturalnego oraz sztucznego i że posiadają one doskonałe własności mechaniczne, zwrócono na te stopy szczególną uwagę w Niemczech. W laboratorium firmy Th. Goldschmidt A. G. w Essen przeprowadzono szczegółowe badania, w wyniku których w 1926 r. ponownie opatentowano stopy Al-Zn-Mg o zawartości cynku i magnezu mniejszej niż 26% z dodatkiem do 1% berylu, krzemu, miedzi, molibdenu, niklu, tytanu lub wolframu, po czym półfabrykaty jednego z tych stopów (o składzie 7% Zn, 2,5% Mg, 1% Mn, 0,2% Si), któremu dano nazwę „constructal 8", rozpoczęto wytwarzać w zakładach Carl Berg A. G. w Werdohl (9,12,34).

*) Liczby w nawiasach odpowiadają liczbom porządkowym spisu literatury, zamieszczonego w końcu niniejszej pracy.

Uzyskane własności mechaniczne wyprodukowanych półfabrykatów były rewelacyjne, albowiem blachy z constructalu posiadały następujące własności:

Granica płynności (Q_r) 37 do 39 kg/mm².

Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) 47 do 52 kg/mm².

Wydłużenie (A) 20 do 15%.

Po odpowiedniej przeróbce plastycznej można było osiągnąć nawet R_r = 60 kg/mm² przy A = 10%.

Wyniki te zostały następnie potwierdzone przez prace, przeprowadzone w koncernie I. G. Farbenindustrie, który opatentował w 1934 r. stopy Al-Zn-Mg. Jeden z nich o składzie 6% Mg, 4% Zn, 0,3% Mn, oznaczony przez Hy 46, posiadał niżej wyszczególnione własności mechaniczne, jeszcze lepsze od odpowiednich własności constructalu (53):

Q_r = 50 do 55 kg/mm²
R_r = 60 do 70 kg/mm²
A = 10 do 5%

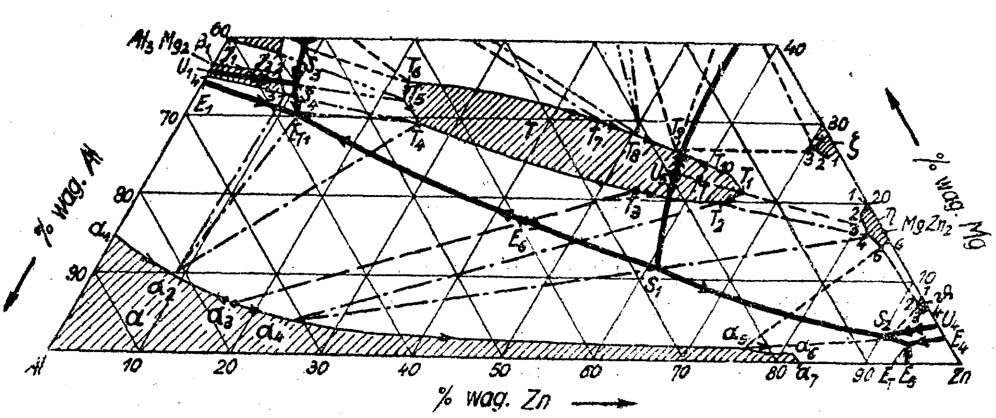
Dzięki innym badaniom stwierdzono, że stopy Al-Zn-Mg nadają się także do produkcji odlewów piaskowych i kokilowych o wysokich własnościach mechanicznych (33).

Niestety, pomimo wysokich własności mechanicznych, stopy Al-Zn-Mg nie mogły znaleźć przez dłuższy czas żadnego zastosowania, ponieważ okazało się, że są one szczególnie skłonne do korozji naprężeniowej. Wada ta prawdopodobnie zdecydowałaby o zapomnieniu stopów, gdyby nie szczególne warunki ekonomiczne w Niemczech podczas ostatniej wojny. Wskutek wzmożonej produkcji samolotów wzrosło mianowicie w tym kraju w sposób wydatny zapotrzebowanie miedzi, będącej zasadniczym dodatkiem stopowym duraluminu, głównego materiału konstrukcji lotniczych. Trudności importu wielkich ilości miedzi zmusiły Niemcy przede wszystkim do zastosowania stopu Cu 30, będącego stopem typu duraluminu o zawartości miedzi, zmniejszonej do 3%, następnie zaś do ponownego zainteresowania się bezmiedziowymi stopami Al-Zn-Mg, w celu zastąpienia nimi duraluminu. Rozwiązanie tego ostatniego zagadnienia ułatwiły wyniki szeregu prac z początkowego okresu wojny, stwierdzających, że specjalna obróbka cieplna, niektóre dodatki stopowe oraz platerowanie w takim stopniu poprawiają odporność przeciw korozji naprężeniowej stopów Al-Zn-Mg, iż wada ta przestała być przeszkodą do zastosowania ich w praktyce.

Po opracowaniu pierwszego projektu normy w czerwcu 1942 r. produkcja i zastosowanie stopów Al-Zn-Mg wzrastały coraz bardziej. Przemysł lotniczy otrzymał w tych stopach nowy, pełnowartościowy materiał zastępczy dla duraluminu, nauka zaś nowe tworzywo, będące dalszym etapem rozwojowym stopów lekkich o wysokich własnościach wytrzymałościowych.

II. Wykres termiczny Al-Zn-Mg.

Pierwszą pracę o wykresie termicznym Al-Zn-Mg wykonał G. Eger (1,2). Jednakże dopiero W. Sander i K. L. Meissner (3,6,8), W. Köster i współpracownicy (28,29), K. Riederer (32), M. Hamasumi (25) oraz W. L. Fink i L. A. Willey (24,35) zbadali ten wykres szczegółowo. Wykresy, opracowane przez wyżej wymienionych badaczy, są przedstawione na rys. 1 — 4, model zaś przestrzenny układu Al-Zn-Mg przedstawia rys. 5.

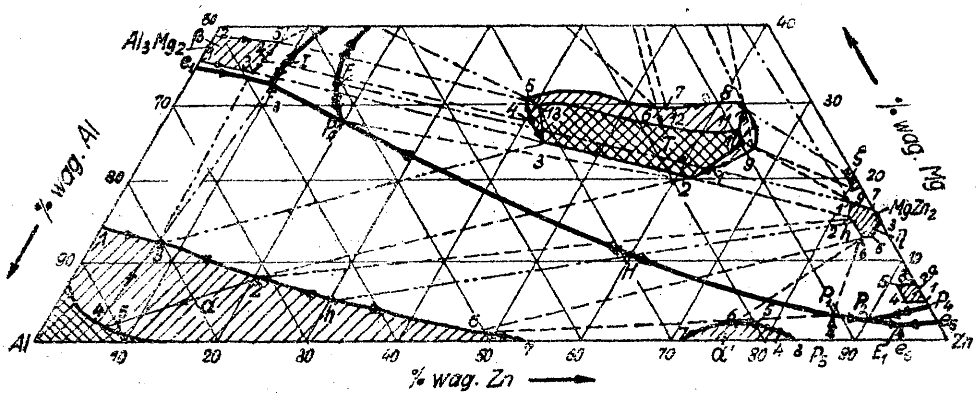


Rys. 1.
Wycinek wykresu termicznego Al-Zn-Mg wg W. Köstera i współpracowników.

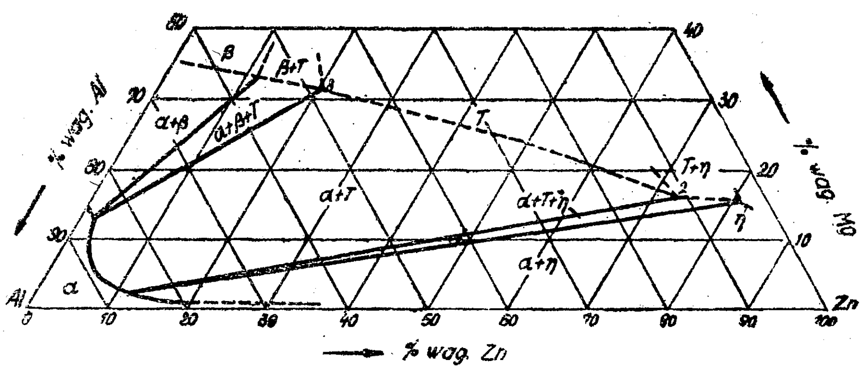
Dla łatwiejszego odczytania pierwszych dwu skomplikowanych wykresów trzeba znać następujące objaśnienia:

grube linie odpowiadają składom chemicznym cieczy, znajdujących się w równowadze z dwiema fazami w stanie stałym, przy czym krzywe eutektyczne są oznaczone jedną strzałką, zaś krzywe perytektyczne — dwiema strzałkami,

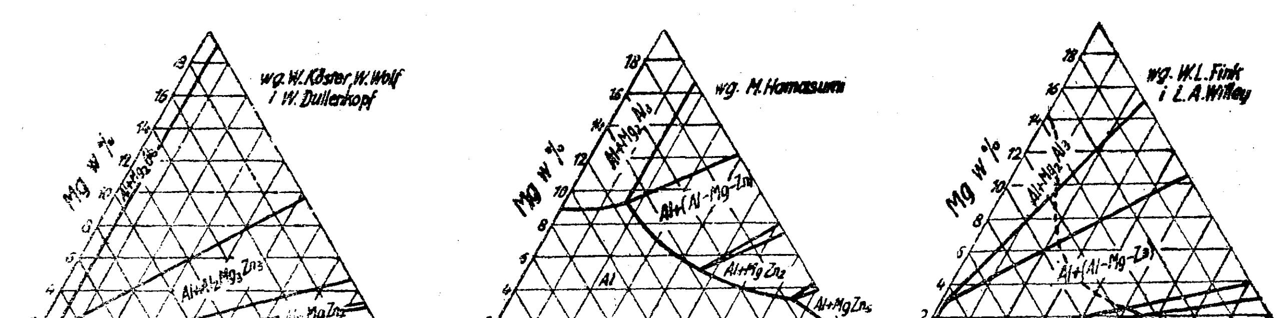
linie przerywane łączą fazy współistniejące



Rys. 2.
Wycinek wykresu termicznego Al-Zn-Mg wg M. Hamasumi



Rys. 3.
Wycinek wykresu termicznego Al-Zn-Mg w 440° wg W. L. Finka i L. A. Willey.



Rys. 4.
Wycinek wykresu termicznego Al-Zn-Mg w temperaturze pokojowej.

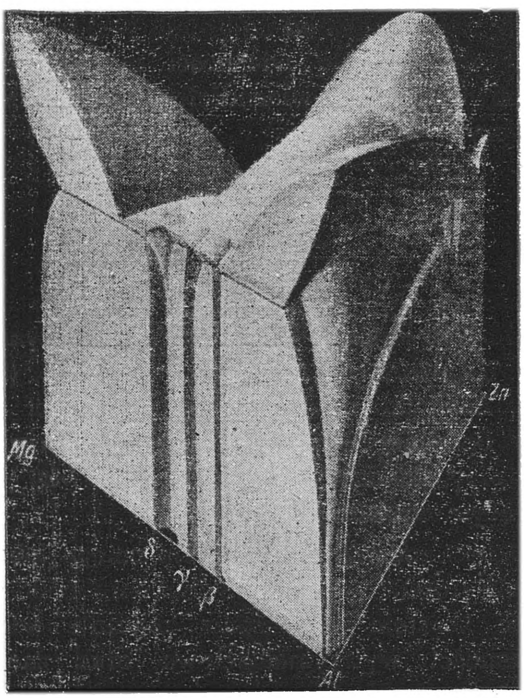
w potrójnych lub quasipodwójnych układach eutektycznych oraz perytektycznych.

pola pojedyńczo kreskowane przedstawiają obszary jednorodnych roztworów stałych w ich temperaturze topnienia,

pola podwójnie kreskowane przedstawiają obszary jednorodnych roztworów stałych w temperaturze pokojowej.

Z wykresów widać, że wyniki otrzymane przez poszczególnych autorów są niejednakowe. Najważniejsze różnice dotyczą wielkości jednorodnego obszaru fazy T, będącej pośred-

nim potrójnym roztworem stałym, oraz przekrojów quasipodwójnych. Zwłaszcza wnioski o tych ostatnich przekrojach są bardzo niezgodne, ponieważ tylko istnienie przekroju Al-$MgZn_2$ zostało niezbicie stwierdzone przez wszystkich autorów. Oprócz tego przekroju W. Sander i K. L. Meissner wykazali istnienie przekrojów $MgZn_2$ — AlZn, $MgZn_2$ — Al_3Mg_2 i $MgZn_2$ — Al_3Mg_4, M. Hamasumi — tylko istnienie przekroju $MgZn_2$ — Al_3Mg_2, W. Köster i współpracownicy — istnienie przekrojów T — Al_3Mg_4 i T — $MgZn_2$, zaś K. Riederer — oprócz dwu ostatnich przekrojów również istnienie przekrojów fazy T z Al_3Mg_2, magnezem i aluminium, przy czym wydaje się, że wyniki ostatniego z autorów są najbliższe rzeczywistości.



Rys. 5.
Model przestrzenny układu Al-Zn-Mg.

Na podstawie wyżej przedstawionych wykresów i wyników można wysnuć następujące zasadnicze wnioski, potrzebne do dalszych rozważań nad stopami Al-Zn-Mg:

powyżej 450° stopy Al-Zn-Mg są jednorodnymi roztworami stałymi, przesyconymi jedną lub dwiema fazami, m. i. fazami $MgZn_2$ i T,

obszar jednorodnego roztworu stałego aluminimum (faza α) oraz obszar fazy T maleją ze spadkiem temperatury,

faza α tworzy quasipodwójne przekroje z fazą $MgZn_2$ i fazą T.

F. Laves, K. Löhberg i H. Witte (22) uważają fazę T za potrójny związek międzymetaliczny o wzorze $Al_2Zn_2Mg_3$, krystalizujący w postaci dodekaedrów rombowych. Faza ta posiada przestrzenniecentryczną siatkę sześcienną o 161 atomach w elementarnej komórce i parametrze a = 14,16 x 10^{-8} cm. Poprzednio ustalone wzory dla tej fazy, a mianowicie $Al_3Zn_6Mg_7$ (1,2) względnie $Al_{20}Zn_{25}Mg_{30}$ (14,15) nie zostały potwierdzone przez wyżej wymienionych autorów.

III. Skład chemiczny stopów Al-Zn-Mg.

A. Wpływ zawartości cynku i magnezu na własności mechaniczne.

Pierwsze przyczynki o własnościach mechanicznych stopów Al-Zn-Mg opublikowali W. Sander i K. L. Meissner (3,6,8), pierwsze zaś planowe badania tych własności w zależności od składu chemicznego przeprowadzili I. Igarashi i G. Kitahara (42) oraz J. Hérenguel i G. Chaudron (45). Wszyscy ci badacze stwierdzili, że stopy Al-Zn-Mg odznaczają się wysokimi własnościami mechanicznymi.

Opierając się na początkowych badaniach sądzono, że optymalne własności mechaniczne posiadają stopy o składzie chemicznym, odpowiadającym ściśle quasipodwójnemu przekrojowi Al-$MgZn_2$ (8,16,21,43), rzekomo najbardziej podatne do starzenia naturalnego i sztucznego. Ze względu na uzyskanie odpowiednio wielkiej podatności do starzenia naturalnego powinny one wg tych badań posiadać więcej niż 6% $MgZn_2$ (44), natomiast z uwagi na podatność do przeróbki plastycznej — mniej niż 10 — 12% $MgZn_2$, gdyż stopy, zawierające większe ilości $MgZn_2$, są nieplastyczne i kruche (10,21). Optymalne własności miały posiadać stopy o zawartości ok. 10% $MgZn_2$.

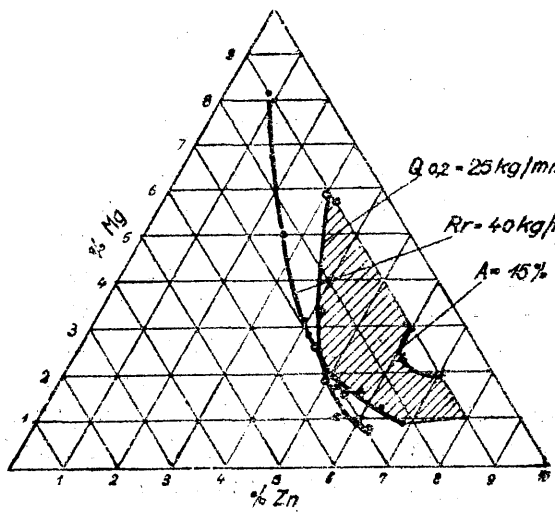
Późniejsze badania nie potwierdziły w pełnej rozciągłości wniosków o stopach Al-$MgZn_2$. Wg nich wpływ zawartości cynku i magnezu na stopy walcownicze, naturalnie starzone, jest następujący (50,54):

w stopach o stałej zawartości magnezu, mniejszej od 6%, wzrost zawartości cynku powoduje proporcjonalny wzrost Qr i Rr, przy czym wydłużenie nie ulega wydatnym zmianom z wyjątkiem stopów o szczególnie dużej zawartości cynku i magnezu,

w stopach o stałej zawartości magnezu, równej 6%, wzrost zawartości cynku powoduje wzrost Qr i Rr tylko po zahartowaniu w wodzie; w stopach hartowanych w powietrzu

wzrost zawartości cynku nie ma wpływu na wzrost własności wytrzymałościowych,

w stopach o stałej zawartości cynku wzrost zawartości magnezu powoduje wzrost własności wytrzymałościowych, jeżeli stop posiada strukturę $\alpha + T$; w stopach o zbyt dużej zawartości magnezu własności wytrzymałościowe maleją ze wzrostem jego zawartości, ponieważ w ich mikrostrukturze ukazuje się faza β, odznaczająca się dużą kruchością,



Rys. 6.
Krzywe jednakowych własności mechanicznych w stopach Al-Zn-Mg.

w stopach o stałym stosunku zawartości cynku do zawartości magnezu własności wytrzymałościowe wzrastają ze wzrostem sumy zawartości poszczególnych składników stopowych, gdy tymczasem wydłużenie wydatnie się nie zmienia; optymalne własności mechaniczne uzyskuje się w obszarze $\alpha + T$ wykresu termicznego,

w przekrojach o stałej sumie zawartości cynku i magnezu optymalne własności posiadają również stopy o strukturze $\alpha + T$.

W wyniku bardziej szczegółowych badań ustalono, że zawartość cynku i magnezu w stopach Al-Zn-Mg, podatnych do przeróbki plastycznej, powinna wahać się w następujących granicach (59):

3% Zn + 9% Mg do 7% Zn + 2% Mg,

przy czym, jeżeli od naturalnie starzonych stopów wymaga się własności mechanicznych, odpowiadających własnościom duraluminu, to znaczy:

$$Q_r > 25 \text{ kg/mm}^2$$
$$R_r > 40 \text{ kg/mm}^2$$
$$A > 15\%,$$

zawartość cynku i magnezu, jak to wynika z rys. 6, powinna być większa od 7 — 8% (50,54, 64). Zdaniem przeważającej większości badaczy optimum wszystkich własności uzyskuje się przy składzie 4,5% Zn + 3,5% Mg, posiadającym strukturę $\alpha + T$.

Dzięki zmianie składu chemicznego lub poddaniu stopów sztucznemu starzeniu można uzyskać kosztem wydłużenia znacznie większe własności wytrzymałościowe oraz znacznie większy stosunek Qr do Rr, tak ważny dla konstruktora (8,16,43,50,61). W ten sposób można np. uzyskać dla stopów walcowniczych następujące własności mechaniczne:

Rodzaj półfabrykatu	Własności mechaniczne			Autor
	Q_r w kg/mm²	R_r w kg/mm²	A w %	
Profile	< 51	< 56		P. Brenner, W. Feldmann (48)
„		< 65		P. Brenner, W. Feldmann (48)
„		60	14—15	E. Hermann (92)
Blachy	55	60—65	16—14	P. Vachet (91)
Profile, pręty	65 - 69	70 - 72	9—7	P. Vachet (91)
„ „	70—72	75	7—6	P. Vachet (91)

Z zestawienia powyższego oraz z innych prac (87) wynika, że stopy walcownicze typu Al-Zn-Mg pod względem własności wytrzymałościowych przewyższają b. wydatnie stopy typu Al-Cu-Mg wraz z ich klasycznym przedstawicielem duraluminem.

Również i stopy odlewnicze typu Al-Zn-Mg wyróżniają się wysokimi własnościami wy-

trzymałościowymi. H. Schmitt i P. Bergmann (33) uzyskali dla nich następujące własności:

odlewy w piasku ze stopu G 54 nieobrobione termicznie	R_r = 17,6 kg/mm²
	A = 0,4%
	H_B w 20° = 97,2 °B
	H_B w 200° = 85 °B
odlewy w piasku ze stopu G 54 sztucznie starzone	R_r = 26 kg/mm²
	A = 0,4%
	H_B = 133 °B

W. Guertler (44) uzyskał dla stopu o zawartości 5% Zn i 1,5% Mg jeszcze lepsze własności:

odlewy w kokilach naturalnie starzone	Q_r = 19 kg/mm²
	R_r = 30 kg/mm²
	A_5 = 12 do 16%
odlewy w kokilach sztucznie starzone	Q_r = 25 kg/mm²
	R_r = 30 kg/mm²
	A = 6%

B. Wpływ zawartości cynku i magnezu na odporność przeciw korozji naprężeniowej.

Już we wstępie wspomniano, że największą wadą stopów typu Al-Zn-Mg jest ich duża skłonność do korozji naprężeniowej. Wada ta jest spowodowana obecnością cynku i magnezu w omawianych stopach, przy czym stopień skłonności do korozji naprężeniowej zależy w następujący sposób od zawartości powyższych składników stopowych:

im większa jest suma zawartości cynku i magnezu oraz im większy jest stosunek zawartości cynku do magnezu, tym bardziej naturalnie starzone stopy skłonne są do korozji naprężeniowej (48, 54, 61, 64, 70, 88),

naturalnie starzone stopy, hartowane w wodzie, są zadowalająco odporne przeciw korozji naprężeniowej, jeżeli suma zawartości cynku i magnezu jest w nich mniejsza od 6%, przy zawartości cynku i magnezu większej niż 8%, stopy hartowane w wodzie są b. mało odporne przeciw korozji naprężeniowej (50, 51, 79),

naturalnie starzone stopy, hartowane w powietrzu, są zadowalająco odporne przeciw korozji naprężeniowej, jeżeli suma zawartości cynku i magnezu jest mniejsza niż 8% (50, 51),

najlepszą odporność przeciw korozji naprężeniowej wśród stopów o jednakowych własnościach mechanicznych posiada stop o składzie 4,0 — 4,5% Zn + 3,0 — 3,5% Mg (54, 58, 88).

Należy tu również wspomnieć, że przy tym samym składzie chemicznym skłonność do korozji naprężeniowej profili ze stopów Al—Zn—Mg jest znacznie mniejsza niż blach (48).

C. Wpływ innych dodatków stopowych na odporność przeciw korozji naprężeniowej.

Celem dodawania do stopów Al—Zn—Mg innych składników stopowych, tzw. stabilizatorów, jest przede wszystkim dążenie do zwiększenia odporności przeciw korozji naprężeniowej albowiem stopy bez stabilizatorów są szczególnie do niej skłonne (86). W niektórych przypadkach dodatki stopowe wpływają również korzystnie i na własłności mechaniczne.

Rozpatrzywszy wpływ poszczególnych dododatków stopowych na odporność przeciw korozji naprężeniowej naturalnie starzonych stopów walcowniczych Al—Zn—Mg można wyprowadzić następujące wnioski:

najbardziej zwiększa odporność przeciw korozji naprężeniowej dodatek chromu w ilości ok. 0,2%, przy której jeszcze nie występują twarde i kruche kryształy związku międzymetalicznego Al_7Cr (53,88),

wanad w ilości mniejszej od 0,1% również zmniejsza skłonność do korozji naprężeniowej, jednakże słabiej niż chrom; zawartości 0,1% nie można przekraczać, gdyż powyżej niej wanad posiada dużą skłonność do segregacji z utworzeniem twardych i kruchych kryształów związku międzymetalicznego Al_3V (57, 58, 73, 88),

wpływ tytanu jest podobny do wpływu chromu i wanadu (53, 88),

mangan, zdaniem większości badaczy, wywiera korzystny wpływ na odporność przeciw korozji naprężeniowej, jeżeli jego zawartość nie przekracza 1% (55, 70, 86, 88), działanie manganu jest jednakże znacznie słabsze niż innych dodatków stopowych; wg P. Brennera i W. Feldmanna (48) wpływ manganu na odporność przeciw korozji naprężeniowej jest niedostrzegalny,

wpływ miedzi i wapnia nie został dotychczas jednoznacznie ustalony; wg niektórych autorów małe dodatki miedzi, wynoszące 0,3 — 0,5%, zwiększają odporność przeciw korozji naprężeniowej, natomiast wg innych autorów wpływ miedzi jest niekorzystny (53, 54, 56, 58, 70, 73, 88),

żelazo i krzem, w ilościach odpowiadających normalnym zanieczyszczeniom, nie wywierają wpływu na odporność przeciw korozji (51, 88).

Nieco inaczej wpływają wyżej wymienione dodatki stopowe, gdy nie działają one pojedyńczo. Najlepsze kombinacje dodatków stopowych pod względem ich wpływu na odporność przeciw korozji naprężeniowej, zestawione w kolejności wzrastającej odporności, tworzą (54, 56, 57, 58, 79, 83, 88, 89):

Cu + Mn (+ Ti) np. 0,48% Cu + 0,55% Mn
Cr + Cu + Mn np. 0,17% Cr + 0,24% Cu + 0,29% Mn
Cr + Cu + Mn + V np. 0,17% Cr + 0,24% Cu + 0,29% Mn + 0,08% V
Cr + Cu + Mn + Ti np. 0,14% Cr + 0,23% Cu + 0,21% Mn + 0,12% Ti

Dla stopu Al—Zn—Mg o składzie 4,5% Zn + 3,5% Mg, znanego pod oznaczeniem Hy 43, optymalną odporność przeciw korozji naprężeniowej otrzymuje się, jeżeli zawartość stabilizatorów waha się w następujących granicach:

Cr = 0,1 do 0,4% V < 0,1%
Cu = 0,1 do 0,6% Fe < 0,5%
Mn = 0,1 do 0,5% Si < 0,5%
Ti < 0,1%

Stop ten z dodatkiem Cr + Cu + Mn (+ Ti) posiada niezależnie od rodzaju obróbki cieplnej, nawet w najgorszych warunkach pracy, doskonałą odporność przeciw korozji naprężeniowej i wysokie własności mechaniczne, o ile nie zawiera przypadkowych wtrąceń niemetalicznych żużla lub gazów, rozpuszczanych w czasie wytopu (88).

W praktyce znalazły zastosowanie również stopy ze zmniejszoną zawartością magnezu (1 do 2%) i jednocześnie zwiększoną zawartością miedzi (1 do 2%). Stopy te zawierają poza tym dodatki wanadu, wzgl. chromu lub wapnia, posiadają też b. dobrą odporność przeciw korozji (56, 83, 91). W Anglii używa się stopu, zawierającego do 3% miedzi z dodatkiem do 1% niklu i do 0,3% tytanu (93).

D. Wpływ dodatków stopowych na własności mechaniczne.

Wpływ dodatków stopowych na własności mechaniczne jest następujący:

chrom w ilości mniejszej niż 0,2 do 0,4% z ew. dodatkiem miedzi ma b. korzystny wpływ na wszystkie własności mechaniczne (54, 64, 91),

mangan w ilości nie przekraczającej ok. 1% wpływa korzystnie lecz nieznacznie na omawiane własności (23, 50, 59, 64, 91); poza tym mangan ma dodatni wpływ na heterogenizację stopu oraz uzyskanie drobnego ziarna podczas rekrystalizacji (50, 55),

miedź w ilościach 1 do 2% powoduje wzrost własności wytrzymałościowych oraz spadek podatności do odkształceń (56, 83, 91); w ilościach mniejszych niż 0,4% wpływa szczególnie korzystnie, gdy jest dodawana wraz z chromem lub wanadem,

wanad, tytan, cer, tor, wapń, krzem i żelazo wpływają b. nieznacznie na własności wytrzymałościowe i plastyczne, jeśli ich zawartość jest niezbyt wielka (17, 23, 50, 54, 59, 64); gdy przekroczy się pewną zawartość tych dodatków, stop staje się kruchy.

Jeżeli w stopie znajduje się kilka z wyżej wymienionych dodatków, działają one na własności wytrzymałościowe w sposób addytywny. Wydłużenie natomiast jest nieco mniejsze, niż to wynika z prawa addycji (64).

W ogólności biorąc, duża ilość dodatków stopowych w celu utwardzenia jest niepożądana, ponieważ zmniejsza plastyczność. Wyjątek od tej reguły stanowi miedź, którą dodaje się w stopach Al—Zn—Mg—Cu w ilości 1 do 2,5%.

E. Normy stopów Al—Zn—Mg.

Pierwszy projekt normy, dotyczącej tych stopów, opublikowano w Niemczech w czerwcu 1942 r. Normę ową opracowano definitywnie w lipcu 1943 r. Skład chemiczny oraz własności mechaniczne, wymagane w tych normach, są następujące:

Czas wydania normy	Skład chemiczny	Własności mechaniczne
Czerwiec 1942 r.	Zn 4,0 — 5,0% Mg 3,0 — 4,0% Mn 0,2 — 0,5% Cr 0 — 0,2% V 0 — 0,1% Cu 0,1 — 0,5% Si < 0,4% Fe+Ti < 0,5% Al reszta	Pręty (w zależności od przekroju) $Q_{0,2}$ = 25 do 28 kg/mm² R_r = 38 do 42 kg/mm² A 10 = 10 do 8%

Czas wydania normy	Skład chemiczny	Własności mechaniczne
Lipiec 1943 r.	Zn 4,3 — 4,8% Mg 3,3 — 3,8% Mn 0,1 — 0,5% Cu 0,2 — 0,6% Cr 0,1 — 0,2% V 0,02— 0,06% Fe < 0,5% Si < 0,4% Ti < 0,1% Al reszta	Profile o grubości ścianki większej niż 6 mm $Q_{0,2}$ > 42 kg/mm² R_r > 50 kg/mm² A_5 > 8%

W Anglii opracowano normę dla stopu Al—Zn—Mg—Cu, znanego pod nazwą RR 77. Skład chemiczny stopu wg tej normy jest następujący:

Zn	4,0 — 6,0%	Ti	< 0,3%
Mg	2,0 — 4,0%	Fe	< 0,6%
Cu	1,5 — 3,0%	Si	< 0,6%.
Ni	< 1,0%		

W czasie ostatniej wojny używane były stopy, w których nikiel zastąpiono manganem i które — rzecz najbardziej interesująca — nie zawierały stabilizatorów (93).

We Francji jest używany stop o nazwie „zicral", którego skład chemiczny i własności mechaniczne są następujące (91):

Skład chemiczny	Własności mechaniczne	
	Pręty i profile	Blachy
Zn = 8% Mg = 4—5% Cu = 1,2% Cr = 0,5%	Q_r = 65 do 69 kg/mm² R_r = 70 do 72 kg/mm² A = 9 do 7%	Q_r = 55 kg/mm² R_r = 60 do 65 kg/mm² A = 16 do 14%
Ten sam stop z dodatkiem 0,3% Mn	Q_r = 70 do 72 kg/mm² R_r = 75 kg/mm² A = 7 do 6%	

W Japonii opatentowano stopy o następującym składzie chemicznym (92):

Zn	= 4	do 20 %
Mg	= 1	do 2 %
Cu	= 1	do 3 %
Mn	= 0,1	do 0,5%
Cr	= 0,05	do 1,0%
Ca	= 0,1	do 0,2%

przy czym optymalne własności mechaniczne: Rr = 60 kg/mm² i A = 14 do 15% uzyskuje się przy składzie chemicznym:

Zn	= 8 %
Mg	= 1,5 %
Cu	= 2,0 %
Cr	= 0,25%
Ca	= 0,02%

IV. Korozja stopów Al—Zn—Mg.

A. Podstawowe wiadomości o korozji naprężeniowej.

Z uprzednio podanych wzmianek wiemy, że główną wadą stopów Al-Zn-Mg jest ich duża skłonność do korozji naprężeniowej, którą można zmniejszyć m. i. przez dobór odpowiedniego składu chemicznego i dodawanie stabilizatorów lub przez odpowiednią obróbkę cieplną. W celu zrozumienia wpływu tych czynników na skłonność do korozji naprężeniowej i omawianych niżej zasad produkcji stopów Al-Zn-Mg, trzeba naprzód dokładnie zaznajomić się z samym zjawiskiem korozji naprężeniowej tudzież metodyką jej badania, którym w polskiej literaturze technicznej nie poświęcono prawie żadnej uwagi.

Dla uniknięcia nieporozumień należy przede wszystkim pamiętać, że skłonnością do korozji naprężeniowej nazywamy skłonność do powstawania pęknięć w materiale, poddanym jednoczesnemu działaniu ośrodka korozyjnego i naprężeń statycznych, w wyniku których, w zależności od rodzaju materiału, powstają pęknięcia międzykrystaliczne lub wewnątrzkrystaliczne. Nie można więc np. nazwać korozją naprężeniową powstawania międzykrystalicznych pęknięć i rys w sztucznie starzonym duraluminie, poddanym działaniu ośrodka korozyjnego, jeżeli do badania użyto zwykłej próbki wytrzymałościowej. Nie mo-

żna również nazwać korozją naprężeniową powstawania wewnątrzkrystalicznych pęknięć i rys w materiale, poddanym badaniu wytrzymałości na zmęczenie w ośrodku korozyjnym, ponieważ w czasie tego badania działają na materiał naprężenia zmienne.

W celu uniknięcia nieporozumień należy także pamiętać, że o odporności przeciw korozji naprężeniowej danego materiału nie można nigdy sądzić na podstawie jego odporności w stanie nienaprężonym, choćby charakter korozji był w obydwu wypadkach jednakowy.

Warunki, umożliwiające działanie korozji naprężeniowej, istnieją w praktyce często, gdyż większość materiałów podczas ich pracy jest narażona na działanie ośrodka korozyjnego i naprężeń wewnętrznych. Te ostatnie powstają w materiale danego elementu konstrukcji wskutek działania zewnętrznych sił mechanicznych lub zgniotu materiału podczas produkcji tego elementu, wzgl. w czasie montażu elementów w zespół konstrukcyjny.

Na podstawie powyższych uwag należałoby przypuszczać, że korozja naprężeniowa powinna występować w praktyce b. często. W rzeczywistości jest jednak odwrotnie, albowiem dla jej wystąpienia, prócz istnienia odpowiedniego ośrodka korozyjnego i naprężeń, trzeba jeszcze odpowiedniej mikrostruktury materiału, podatnej do działania tego ośrodka korozyjnego, przy czym w zależności od rodzaju mikrostruktury można stwierdzić następujące wnioski, dotyczące skłonności do korozji różnych materiałów:

najbardziej odporne przeciw korozji naprężeniowej są czyste metale, w których, z wyjątkiem niklu (95), nie zaobserwowano nigdy działania tego rodzaju korozji,

wśród stopów najbardziej odporne są te, które posiadają w temperaturze pokojowej strukturę roztworu stałego w równowadze trwałej; wyjątkami od tej reguły są: monel (95), mosiądz α (96) oraz niektóre stale ferrytyczne i austenityczne (97, 98),

stopy, posiadające strukturę przesyconego roztworu stałego oraz stopy o strukturze dwu lub wielofazowej, powstałej przez krystalizację z cieczy (np. mosiądz $\alpha + \beta$), wydzielenie (np. stopy Al-Mg) lub przemianę strukturalną (np. stale chromoniklowe o strukturze częściowo martenzytycznej), są najmniej odporne przeciw korozji naprężeniowej,

szczególnie skłonne do korozji naprężeniowej są te z ostatnio omówionych stopów, w których druga faza znajduje się na granicach krystalitów (ziarn), wzgl. płaszczyznach poślizgu.

W związku ze szczególną skłonnością do korozji naprężeniowej stopów dwufazowych dotychczasowa teoria robocza korozji naprężeniowej przyjmowała, że jest ona uwarunkowana istnieniem w strukturze dwu faz o różnych potencjałach elektrochemicznych, działających w ośrodku korozyjnym podobnie do elementarnego ogniwa galwanicznego. Jeżeli druga faza tworzy naokoło krystalitów pierwszej fazy ciągłą siatkę, korozja może postępować również w sposób ciągły. Gdy natomiast druga faza ma postać skoagulowanych skupień, nietworzących ciągłej siatki, korozja naprężeniowa nie powstaje, albowiem nie ma warunków dla ciągłości jej biegu.

Powyższa teoria robocza nie mogła jednak wytłumaczyć przyczyn powstawania korozji naprężeniowej np. w stopach o strukturze jednorodnego roztworu stałego. Poza tym w najnowszych pracach stwierdzono, że w niektórych stopach z charakteru struktury nie można wysnuć jednoznacznych wniosków o odporności przeciw korozji naprężeniowej, ponieważ ten sam stop o tej samej strukturze posiadał rozmaitą odporność przeciw korozji w zależności od rodzaju jego obróbki cieplnej i ew. obecności nieznacznej ilości dodatków stopowych, albo odwrotnie, ten sam stop o całkowicie różnej strukturze posiadał jednakową odporność przeciw korozji (82). W związku z powyższym należy przypuszczać, że oprócz widocznych zmian struktury na skłonność do korozji naprężeniowej mogą wpływać również np. odmiany allotropowe lub bliżej nieznane specjalne stany roztworu stałego (Zwangszustände), istniejące w zwartych obszarach siatki przestrzennej po odpowiedniej obróbce cieplnej (66, 99). Prócz powyższych czynników może mieć również wpływ specjalny sposób rozmieszczenia submikroskopowych cząsteczek drugiej fazy na granicach bloków struktury mozaikowej, istniejącej zawsze w realnym krysztale, odróżniającym się jej istnieniem od kryształu idealnego. Biorąc pod uwagę powyższe cechy charakterystyczne roztworu stałego da się łatwo wytłumaczyć te zjawiska, których nie można wytłumaczyć zwykłą teorią roboczą korozji naprężeniowej, przy czym wszystkie powyższe założenia nie wyłączają, że w określonych stopach lub grupach stopów widoczne zmiany mikrostruktury mogą być

oceną ich skłonności do korozji naprężeniowej.

Podobnie jak i w wypadku mikrostruktury nie jest również dotychczas dokładnie wytłumaczona rola naprężeń w zjawisku korozji naprężeniowej, które w b. wydatny sposób przyśpieszają bieg korozji między- lub wewnątrzkrystalicznej w materiale bez naprężeń. Najprostsze są następujące hipotezy robocze wpływu naprężeń:

hipoteza mechanicznego ułatwiania dalszego pękania materiału po utworzeniu się pierwszego mikrokarbu wskutek reakcji chemicznej materiału z ośrodkiem korozyjnym,

hipoteza aktywizacji substancji międzykrystalicznej, na którą działają naprężenia, wskutek czego jej potencjał elektrochemiczny staje się bardziej ujemny. Pewien wpływ może wywierać różnica w dostępie powietrza wewnątrz i zewnątrz pęknięcia oraz produkty korozji, które rozsadzają sąsiednie krystality, jeżeli objętość produktów korozji jest większa niż objętość substancji międzykrystalicznej.

Pierwsza hipoteza kładzie główny nacisk na powstawanie karbu. Rola, którą się mu przypisuje jest zupełnie uzasadniona, ponieważ obecność karbu, zwłaszcza o małym promieniu, zwiększa b. wydatnie stan naprężeń wewnętrznych, które w obecności karbu mogą być nieporównanie większe od naprężeń wewnętrznych na powierzchni normalnej próbki. Jest zupełnie prawdopodobne, że w niektórych wypadkach już ten sam nadzwyczaj duży przyrost naprężeń wystarcza do przekształcenia się w krótkim czasokresie pierwszego mikrokarbu w pęknięcie, idące głęboko wewnątrz materiału.

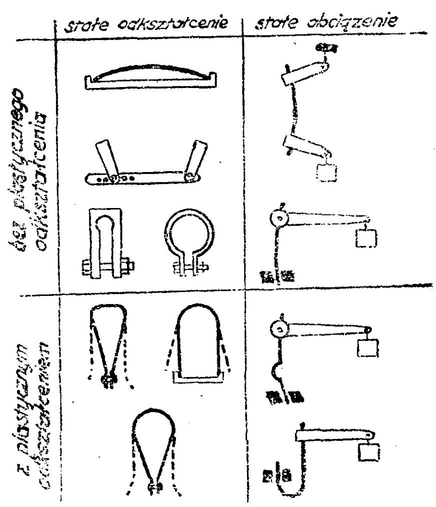
Druga hipoteza kładzie główny nacisk na aktywizację substancji międzykrystalicznej. Słuszność owej hipotezy posiada znaczne prawdopodobieństwo po doświadczalnym stwierdzeniu tego zjawiska. Wszystkie te hipotezy nie tłumaczą jednak dlaczego w wielu wypadkach korozji międzykrystalicznej, np. w stopach Zn-Al, naprężenia nie mają żadnego wpływu na jej bieg.

Wielkość naprężeń, przyśpieszających korozję, jest różnorodna w zależności od rodzaju materiału i waha się od b. małych do dużych wielkości. Wskutek tego nie można wprowadzić do praktyki pojęcia wytrzymałości przeciw korozji naprężeniowej, albowiem przy sprzyjających warunkach mogą ją spowodować nawet minimalne naprężenia elastyczne (66, 103, 104). W większości przypadków wzrost naprężeń wewnętrznych powoduje jednocześnie wzrost skłonności do korozji naprężeniowej (102).

Rola ośrodka korozyjnego w zjawisku korozji naprężeniowej jest bardziej oczywista. Ośrodek ten powinien powodować pasywację jednej z faz, dzięki czemu uzyskuje możliwość selektywnego działania na drugą fazę. Teorię tę opracowano przede wszystkim dla stali (105, 106, 107), jednakże potwierdzono ją również i dla stopów lekkich, które nie wykazują działania korozji naprężeniowej w roztworach alkalicznych, atakujących naturalną warstwę pasywną Al_2O_3 (108). Według Berndta w działaniu ośrodka korozyjnego gra rolę również zjawisko osmozy (109).

B. Metodyka badań odporności przeciw korozji naprężeniowej.

Zasadnicze metody badań odporności przeciw korozji naprężeniowej różnych materiałów są przedstawione schematycznie na rys. 7 (110).



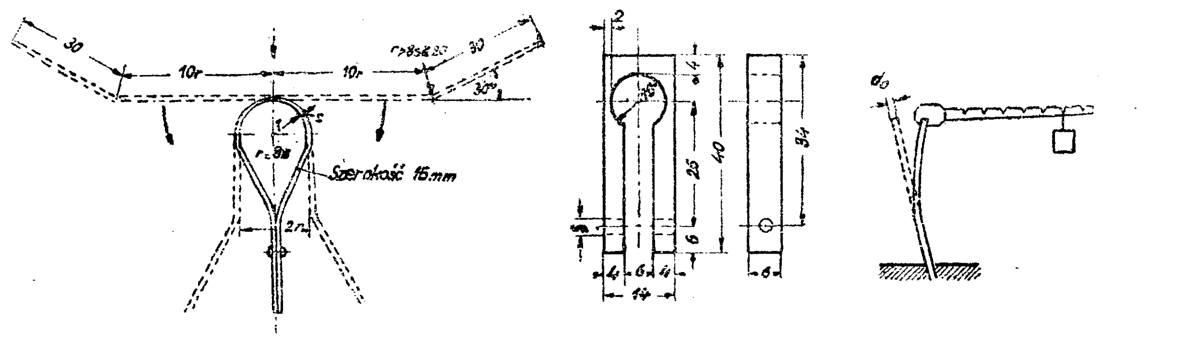
Rys. 7.

Schematyczne przedstawienie metod badań odporności przeciw korozji naprężeniowej.

Do badania odporności przeciw korozji naprężeniowej stopów lekkich, szczególnie nas interesującej, używa się przeważnie tzw. próbek pętlicowych (Schlaufenprobe) oraz widełkowych (Gabelprobe), opracowanych przez K. Matthaes. Niekiedy używa się także tzw. próby dźwigniowej (Hebelprobe), zaprojektowanej przez A. Fry. Próbek pętlicowych używa się do badania cienkich blach, próbek widełkowych zaś do badania profili, prętów, odlewów itp. Próbki te, przyjęte jako próbki od-

biorcze, są przedstawione na rys. 8. Próby dźwigniowej do odbioru nie używa się.

Próby pomiaru odporności przeciw korozji przy użyciu próbek pętlicowych i widełkowych różnią się w sposób zasadniczy od próby dźwigniowej. Pierwsze próby należą do grupy pomiarów przy stałym odkształceniu próbki, ostatnia zaś próba — do grupy pomiarów przy stałym obciążeniu próbki. Próbki widełkowe w próbie dźwigniowej zawsze uzyskuje się całkowite pęknięcie próbki, charakterystyczne dla działania korozji naprężeniowej. Dalszymi zaletami tej próby są: możliwość dokładnego nastawienia obciążenia i określenia wielkości naprężenia w próbce, możliwość porównywania odporności przeciw korozji materiałów o różnych modułach elastyczności i granic płynności przy tym samym naprężeniu wewnętrznym,



Rys. 8.
Próbka pętlicowa, widełkowa i próba dźwigniowa.

i pętlicowe odróżniają się między sobą sposobem odkształcenia. Pierwsze z nich są odkształcone tylko elastycznie, drugie — plastycznie i następnie elastycznie.

Każda z wymienionych metod pomiaru posiada swoje zalety i wady. Zaletą metody pomiaru przy stałym odkształceniu jest podobieństwo warunków pomiaru do warunków istniejących w rzeczywistości, w praktyce bowiem mamy do czynienia przeważnie z elementami konstrukcji, które podczas ich produkcji są poddawane odkształceniom plastycznym, np. zginaniu, tłoczeniu itp. Drugą zaletą tej metody jest możliwość jednoczesnego pomiaru wielu próbek. Wadą metody pomiaru przy stałym odkształceniu jest duży rozrzut rezultatów pomiarów, będący wynikiem niejednakowego stanu naprężeń w poszczególnych próbkach w końcu pomiaru. Zmiana stanu naprężeń powstaje wskutek zmniejszania się przekroju próbek z powodu częściowego ich rozpuszczania się w ośrodku korozyjnym, przy czym proces ten dla każdej próbki zachodzi w sposób nieco inny (104, 110, 111, 112). W krańcowym przypadku, przy dużym spadku naprężeń, rozwój tworzenia się pęknięcia może być wogóle zahamowany, w wyniku czego materiał wydaje się pozornie odpornym przeciw korozji naprężeniowej. Tej wady nie posiada próba dźwigniowa, podczas której naprężenia w próbce wskutek zmniejszania się jej przekroju mogą tylko wzrastać. Dzięki temu możliwość skrócenia czasu badań, wzgl. odwrotnie, możliwość pomiaru przy małych naprężeniach oraz mniejszy rozrzut wyników badań.

W ogólności biorąc, odtwarzalność wyników pomiarów odporności przeciw korozji naprężeniowej jest b. trudna do osiągnięcia z powodu istnienia wielkiej ilości czynników, mających wpływ na jej bieg. Przy danym składzie chemicznym i stanie materiału czynniki te wg G. Wassermanna (113) są następujące:

1. sposób wykonania próbki, a mianowicie:
   a) kształt próbki,
   b) wielkość próbki,
   c) stan powierzchni próbki,
   d) sposób pobrania próbki z materiału.
2. wielkość i rodzaj naprężeń (odkształceń), a mianowicie:
   a) wielkość odkształcenia elastycznego (w próbie o stałym odkształceniu),
   b) wielkość odkształcenia plastycznego,
   c) wielkość naprężeń (w próbie o stałym obciążeniu),
   d) rozkład naprężeń,
3. warunki korozji, a mianowicie:
   a) skład chemiczny ośrodka korozyjnego,
   b) stan ośrodka korozyjnego (gaz, ciecz, mgła),
   c) ilość ośrodka korozyjnego,
   d) stężenie ośrodka korozyjnego,
   e) temperatura ośrodka korozyjnego,

f) intensywność ew. mieszania ośrodka korozyjnego (w próbie stałego zanurzenia),
g) czas zanurzenia w ośrodku korozyjnym i suszenia w powietrzu (w próbie zmiennego zanurzenia),
h) temperatura i wilgotność powietrza,
i) intensywność ruchu powietrza,
j) sposób zanurzenia próbki w ośrodku korozyjnym,
k) intensywność promieniowania cieplnego,
l) intensywność promieniowania pozafiołkowego.

Trudno również powiedzieć, który z wyżej wymienionych czynników jest ważniejszy dla wyniku pomiarów i jego odtwarzalności. Odsyłając zainteresowanych szczegółami tych zagadnień do specjalnych prac (65, 114, 115, 116, 117), musimy zadowolić się na tym miejscu następującymi uwagami, dotyczącymi przede wszystkim badań korozji naprężeniowej stopów lekkich.

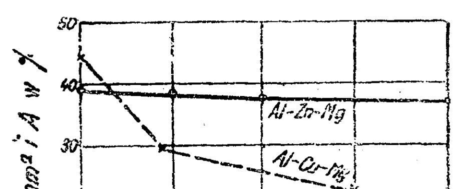
Zasadniczy wpływ na wynik pomiarów posiada rodzaj i wielkość naprężeń, które zostały pokrótce omówione uprzednio. Wielką rolę odgrywają również własności chemiczne i fizyczne ośrodka korozyjnego, przy czym w celu uzyskania warunków pomiaru, możliwie zbliżonych do rzeczywistości, stosuje się najczęściej pomiary działania czynników atmosferycznych, 3% roztworu NaCl z dodatkiem lub bez dodatku 0,1% H_2O_2, oraz sztucznej wody morskiej o składzie: 29,6 g NaCl, 3,6 g $MgCl_2$, 2,4 g $MgSO_4$, 1,3 g $CaSO_4$, 1000 cm^3 wody destylowanej. W zależności od sposobu pomiaru próbki poddaje się albo kolejnemu działaniu czynników atmosferycznych i ośrodka korozyjnego (Wechseltauchversuch) lub stałemu działaniu ośrodka korozyjnego w postaci cieczy, mgły lub gazu (Rührversuch, Sprühversuch, Bewitterungsversuch) (118). Według G. Wassermanna (113) najbardziej intensywną korozję naprężeniową wywołuje kolejne działanie czynników atmosferycznych i 3% roztworu NaCl, do którego ma dobry dostęp powietrze i którego odpowiednie stężenie jonów wodorowych — P_H nie ulega zmianom w czasie pomiarów. Jeszcze intensywniejsze działanie wywiera tzw. próba tropikalna, w której ośrodek korozyjny w postaci cieczy lub mgły posiada temperaturę 70°, odpowiadającą warunkom pracy materiału w klimacie tropikalnym (80). Wreszcie b. duży wpływ na wynik pomiaru posiada sposób pobrania próbki, od którego zależy w dużej mierze porównywalność otrzymanych wyników (80, 81, 102).

C. Korozja naprężeniowa stopów Al—ZnMg.

Rozwój problemu korozji naprężeniowej w stopach lekkich, a w szczególności w stopach Al-Zn-Mg, jest ściśle związany z rozwojem budowy samolotów. W poszukiwaniu materiałów bezmiedziowych oraz materiałów o wysokich własnościach wytrzymałościowych opracowano stopy Al-Zn-Mg, w których podobnie jak w stopach Al-Mg problem korozji naprężeniowej gra główną rolę.

Już pierwsze badania wykazały, że stopy te są szczególnie skłonne do korozji naprężeniowej (14, 39), dalsze zaś prace stwierdziły, że w stanie nienaprężonym odporność przeciw korozji jest nieoczekiwanie zadawalająca, a nawet lepsza niż w stopach typu Al-Cu-Mg, co wyraźnie widać z danych, przedstawionych na rys. 9 (48).

Zgodnie z roboczą teorią korozji naprężeniowej początkowo uważano, że przyczyną dużej skłonności do międzykrystalicznej korozji naprężeniowej stopów Al-Zn-Mg jest obecność ciągłej siatki wydzieleń $MgZn_2$ lub fazy T na granicach krystalitów po obróbce cieplnej. O roli wydzieleń w stopach lekkich wydawał się upewniać fakt niewystępowania korozji naprężeniowej w czystym aluminium,



Rys. 9
Porównanie odporności przeciw korozji stopów typu Al-Zn-Mg i Al-Cu-Mg w stanie nienaprężonym.

stopach eutektycznych (silumin) oraz w stopach o małej zawartości składników stopowych. Jednakże dalsze obserwacje nie potwierdziły całkowicie założeń teorii roboczej, ponieważ w wielu wypadkach ze zmian struktury nie można było ocenić odporności przeciw

korozji naprężeniowej stopów Al-Zn-Mg (73, 82) i ponieważ stwierdzono, że korozja naprężeniowa może występować przy takiej mikrostrukturze, która w danej chwili nie ma żadnej skłonności do rozpadu z wydzieleniem drugiej fazy (119). Najlepiej wykazała niedokładność teorii roboczej praca, której autorami są H. Mahl i F. Pawlek (120). Autorzy ci, używając do badań mikroskopu elektronowego, stwierdzili w sposób niezbity, że dyspersja wydzieleń drugiej fazy nie wpływa w żadnym stopniu na odporność przeciw korozji międzykrystalicznej i że ew. zmniejszenie skłonności do korozji podczas sztucznego starzenia nie jest spowodowane koagulacją wydzieleń lecz wyrównywaniem się stężeń w obszarach krystalitów, położonych koło ich granic, obszary te bowiem, zubożałe w atomy jednego ze składników stopowych wskutek wydzielenia się cząsteczek drugiej fazy, mogą w pierwszym stadium procesu wydzielania tworzyć szczególnie aktywne ogniwo galwaniczne z wydzielanymi cząsteczkami.

Jakkolwiek omówione wyżej prace wykazały, że wydzielenia drugiej fazy na granicy krystalitów nie odgrywają wyłącznej roli w procesie korozji naprężeniowej, nie można całkowicie zaprzeczać istnienia ich wpływu na jej bieg. W każdym bądź przypadku pożądane jest uzyskanie trwałej jednorodnej struktury materiału, a jeżeli rozpad jej jest nieunikniony w warunkach pracy elementu lub podczas dalszej obróbki cieplnej, należy starać się aby cząsteczki drugiej fazy wydzieliły się we wnętrzu ziarn w celu zmniejszenia ilości ogniw lokalnych, działających na granicach krystalitów, tudzież w celu uzyskania wewnątrz ziarn ośrodków krystalizacji, na których będą odkładały się wydzielenia podczas dalszego rozpadu roztworu stałego. Ostatni proces nazywamy heterogenizacją krystalitów roztworu stałego.

Cel ten osiągamy w stopach Al-Zn-Mg przez specjalną obróbkę cieplną, dodatek stabilizatorów lub jednocześnie przez obydwa czynniki. Zasady specjalnej obróbki cieplnej ochrania szereg patentów, zgłoszonych przez Vereinigte Leichtmetall-Werke (It. Pat. 385, 180, 385, 182, 386. 148, 384. 866). Są one oparte na założeniach heterogenizacyjnej obróbki cieplnej stopów Al-Mg, omówionych szczegółowo w pracy P. Menzena (121), wg których rozpad ziarn jednorodnego przesyconego roztworu stałego uzyskuje się dzięki obniżeniu temperatury hartowania, specjalnej heterogenizacji w temperaturze niższej od temperatury granicznej rozpuszczalności, stopniowemu hartowaniu i zmniejszeniu szybkości hartowania np. przez hartowanie w powietrzu (62).

W rezultatach tego rodzaju obróbek cieplnych otrzymuje się niejednorodną strukturę krystalitów oraz koagulację wydzieleń na ich granicach. Struktura taka, zgodnie z uprzednimi wywodami, jest znacznie odporniejsza przeciw korozji naprężeniowej w porównaniu do struktury przesyconego, termodynamicznie nietrwałego, jednorodnego roztworu stałego, posiadającego skłonność do tworzenia ciągłej siatki wydzieleń na granicach krystalitów po zahartowaniu w wodzie, wzgl. w czasie sztucznego starzenia (73). Wpływ stabilizatorów nie został jednoznacznie wyjaśniony. Według W. Pattersona (86) powodują one heterogenizację krystalitów roztworu stałego dzięki rozszerzeniu zakresu rekrystalizacji, podwyższeniu temperatury końca rekrystalizacji powyżej temperatury ujednorodnienia oraz zmniejszeniu szybkości rekrystalizacji. Wskutek tego zahartowany materiał posiada strukturę częściowo zrekrystalizowaną; obok ziarn zrekrystalizowanych znajdują się w niej ziarna tylko zregenerowane*), szczególnie podatne do heterogenizacji. Poza tym obecność atomów stabilizatorów w siatce przestrzennej utrudnia dyfuzję atomów magnezu i cynku ku granicom krystalitów i zmusza je do tworzenia kompleksów wydzieleń wewnątrz ziarn. Według W. Bungardta i E. Osswalda (82) stabilizatory powodują powstawanie w krystalitach roztworu stałego specjalnych jego stanów, odpornych przeciw korozji naprężeniowej.

Jako próba odbiorcza odporności przeciw korozji naprężeniowej przyjęła się w Niemczech metoda zanurzania zmiennego próbek pętlicowych i widełkowych w 3% roztworze NaCl lub próba tropikalna. Materiał uważa się za odporny, jeżeli 80% próbek nie pęka po 10 dniach działania ośrodka korozyjnego, przy czym żadna z pozostałych próbek nie może pęknąć wcześniej niż po 5 dniach (93). Metoda ta wydaje się zbyt surową, ponieważ w jej warunkach korozji naprężeniowej ulega nawet duralumin, w którym to zjawisko nigdy nie było przed tym obserwowane w praktyce, zaś superduralumin naturalnie starzony okazu-

*) Regeneracją (Kristallerholung, Erholung) nazywamy zmiany własności w materiale zgniecionym, zachodzące w temperaturach niższych od temperatury rekrystalizacji.

je się gorszym materiałem niż stopy Al-Zn-Mg (87). Inne metody badań dawały wyniki odwrotne (79). To samo potwierdziły obserwacje materiałów, używanych w angielskiej produkcji lotniczej, ponieważ próbki z tych materiałów wykazywały znacznie gorszą odporność przeciw korozji niż z materiałów niemieckich, co nie przeszkadzało bynajmniej ich zastosowaniu w praktyce.

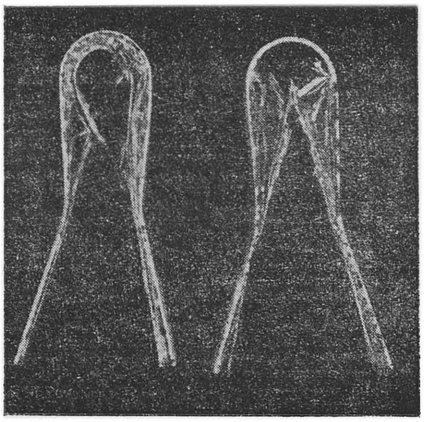
D. Korozja warsztatowa stopów Al-Zn-Mg.

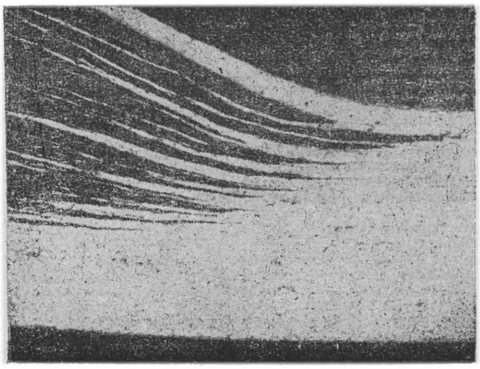
Niezależnie od korozji naprężeniowej stopy Al-Zn-Mg są skłonne również do tzw. korozji warstwowej (Schichtkorrosion), obserwowanej i w innych stopach lekkich (122, 123, 124). Zjawisko korozji warstwowej charakteryzuje anizotropowość jej efektu, bowiem w pewnych kierunkach, np. w blachach, w kierunku równoległym do ich powierzchni, działa ona wielokrotnie intensywniej niż w innych kierunkach. W wyniku tego rodzaju korozji otrzymuje się rozwarstwianie materiału, gdyż produkty korozji rozsadzają nieskorodowane warstwy. Charakterystyczną postać korozji warstwowej uwidocznia rys 10.

chemicznym lub stężeniu, a tym samym o różnym potencjale elektrochemicznym. Różnice w składzie i stężeniu powstają we wlewku i wskutek małego spółczynnika dyfuzji atomów magnezu i cynku w aluminium pozostają w materiale przerobionym plastycznie.

Różnice składu chemicznego we wlewku są spowodowane nieodpowiednimi warunkami jego krzepnięcia, a mianowicie dużą szybkością krzepnięcia i specyficznymi warunkami odprowadzenia ciepła z wlewka. W wyniku ich powstają w płaszczyźnie krzepnięcia wlewka (Erstarrungsfront) rytmicznie powtarzające się warstwy o zmiennym stężeniu, których różnice stężeń mogą wahać się w stopach typu Al-Cu-Mg do 0,6% miedzi, zaś odległość minimum i maximum stężeń do 1—2 mm. Podobne choć mniejsze różnice stężeń powstają również i wewnątrz poszczególnych krystalitów wskutek krystalizacji dendrytycznej.

Jeżeli po przeróbce plastycznej i obróbce cieplnej granice zrekrystalizowanych krystalitów są równoległe lub nakładają się z pozostałymi z odlewu liniami jednakowych stężeń i — zwłaszcza jeżeli na granicach krystalitów





Rys. 10.
Korozja warstwowa próbki pętlicowej (wygląd naturalny tudzież pod mikroskopem).

Korozję warstwową należy odróżniać od zwykłej korozji międzykrystalicznej i korozji naprężeniowej, jakkolwiek mogą one w pewnych warunkach występować jednocześnie. Podczas korozji międzykrystalicznej działanie jej zachodzi wzdłuż wszystkich granic ziarn, natomiast w korozji warstwowej — tylko wzdłuż niektórych granic, których kierunek odpowiada uprzywilejowanemu kierunkowi działania korozji warstwowej.

Przyczyną skłonności do korozji warstwowej materiałów przerobionych plastycznie jest obecność w nich warstw o różnym składzie

znajdują się wydzielenia drugiej fazy — skłonność do korozji warstwowej będzie wydatnie spotęgowana.

Skłonność do korozji warstwowej będzie więc tym mniejsza im mniejszy będzie zakres temperatur krzepnięcia i topnienia, im mniejsza będzie rozpuszczalność składników w aluminium w stanie stałym, im mniejsze będzie stężenie składników stopowych, szybkość krzepnięcia i im większy będzie spółczynnik dyfuzji. Dlatego ilość składników stopowych powinna być ograniczona do tej ilości, która gwarantuje uzyskanie wymaganych wła-

sności mechanicznych, szybkość zaś krzepnięcia ograniczona do tej wielkości, która gwarantuje uniemożliwienie tworzenia się dużych, zdolnych do sekregacji, kryształów związków aluminium z manganem, żelazem, chromem itp. Warunki odprowadzenia ciepła podczas krzepnięcia powinny być tak dobrane, aby uzyskać możliwie drobne ziarno oraz możliwie idealne krzepnięcie osiowe z dołu do góry. Oczywiście heterogenizacja krystalitów roztworu stałego sprzyja również zwiększeniu odporności przeciw korozji warstwowej (60).

V. Zasady produkcji stopów Al-Zn-Mg.

A. Odlewanie wlewków.

Zasady wytopu i odlewania wlewków stopów Al-Zn-Mg do wlewnic są podobne do zasad dla innych stopów lekkich.

Pewne trudności sprawia odlewanie metodą ciągłą (Strangussverfahren), ponieważ wskutek stosunkowo dużego skurczu, wynoszącego ok. 1.25% (33), powstają we wlewkach stopów Al-Zn-Mg duże naprężenia, powodujące pęknięcia wewnętrzne. Przy pomocy tej metody można odlewać wlewki tylko o średnicy mniejszej od 170 mm. Wlewki o większej średnicy należy odlewać metodą Junghaus — Stuttgart (94).

Temperatura wytopu nie powinna przekraczać 740°, temperatura zaś odlewania 680—710° (33). Temperatura liquidusu wynosi w stopie Hy 43—638°, temperatura solidusu — 563° (90). Bardzo ważne dla jakości odlewu i uzyskania dobrej odporności przeciw korozji naprężeniowej jest należyte odgazowanie, odtlenienie i odżużlowanie wytopu.

B. Przeróbka plastyczna. Wyżarzanie.

Osobna homogenizacja wlewków, tak ważna dla stopów Al-Mg, jest w stopach Al-Zn-Mg zbędna. Jej efekt uzyskuje się przez zwykłe ogrzanie wlewków do temperatury 420 do 430° przed przeróbką plastyczną na gorąco (94).

Temperatura wyżarzania musi być wyższa niż 320°, ponieważ poniżej tej temperatury może jeszcze występować zjawisko starzenia. Własności mechaniczne stopu Hy 43 w stanie wyżarzonym są następujące (64):

$$Q_r = 12 \text{ kg/mm}^2$$
$$R_r = 28 \text{ kg/mm}^2$$
$$A l_{10} = 16\%.$$

Temperatury początku i końca rekrystalizacji zależą w dużej mierze od rodzaju i zawartości stabilizatorów, przy czym największy wpływ wywierają na nie mangan, chrom, wanad, tytan oraz inne pierwiastki, znajdujące się w grupach od IVa do VIIa układu periodycznego. Temperatura początku rekrystalizacji podwyższa się wydatnie w obecności stabilizatorów tylko po małych zgniotach, natomiast temperatura końca rekrystalizacji — przy wszystkich zgniotach. W wyniku działania stabilizatorów temperatura końca rekrystalizacji może być przesunięta powyżej 450°, wskutek czego materiał nie rekrystalizuje całkowicie podczas homogenizacji przed hartowaniem. Wpływ stabilizatorów zależy jednak jeszcze od czasu wyżarzania; im czas ten jest większy, tym mniejszy jest wpływ stabilizatorów.

Stabilizatory wpływają również korzystnie na zmniejszenie skłonności do groszkowatości blach, a tym samym do zwiększenia ich podatności do głębokiego tłoczenia. Dla uzyskania tych własności temperatura wyżarzania nie powinna przekraczać 430°, wielkość zaś ostatniego zgniotu — 20% (83, 86).

Wpływ wielkości ziarna na własności stopów Al-Zn-Mg, a zwłaszcza na odporność przeciw korozji naprężeniowej, nie jest dostatecznie zbadany. Według starych badań materiał gruboziarnisty jest bardziej skłonny do korozji (39), względnie nie jest gorszy od drobnoziarnistego (125). Wyniki nowszych badań są wręcz przeciwne (126, 127, 128) a potwierdzają je obserwacje odporności przeciw korozji naprężeniowej profili o dużym przekroju w porównaniu do profili o małym przekroju (80, 81, 87).

C. Obróbka cieplna.

Zasady obróbki cieplnej stopów Al-Zn-Mg oparte są na zjawisku zmiennej w zależności od temperatury rozpuszczalności magnezu i cynku w aluminium w stanie stałym. Dzięki temu zjawisku materiał, ogrzany do temperatury, leżącej powyżej krzywej granicznej rozpuszczalności, a następnie zahartowany z tej temperatury, posiada podatność do starzenia, podwyższającego własności wytrzymałościowe.

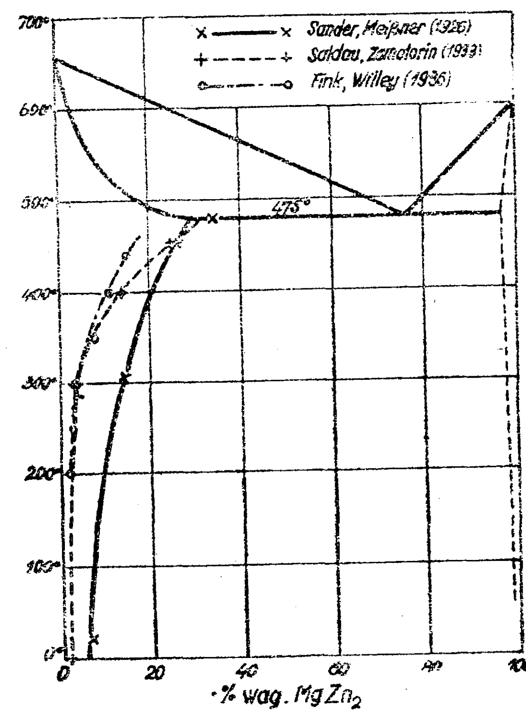
Krzywa granicznej rozpuszczalności została dobrze opracowana dla przekroju quasipodwójnego Al-Mg-Zn_2 (8, 14, 19, 20, 24, 78). Z jej przebiegu, przedstawionego na rys. 11, widać że maksymalna rozpuszczalność $MgZn_2$ w alu-

minium w stanie stałym wynosi w temperaturze eutektycznej 475° — ok. 18 — 30%, w zależności od wyników, otrzymanych przez poszczególnych autorów. W temperaturze pokojowej rozpuszczalność ta wynosi 1,5 — 5%. Do starzenia są podatne stopy o zawartości $MgZn_2$, większej od 6%, zaś optimum własności mechanicznych uzyskuje się przy zawartości 8 — 14% $MgZn_2$ (44). Dla stopu Hy 43 temperatura granicznej rozpuszczalności wynosi 395 — 402° (82, 90). Ze wzrostem zawartości miedzi ulega ona podwyższeniu (84, 90).

Na podstawie przebiegu krzywej granicznej oraz doświadczeń praktycznych ustalono, że temperatura homogenizacji przed hartowaniem powinna wynosić 420—440° (14, 50, 53, 63, 82, 94). W niższych temperaturach nie uzyskuje się całkowitej homogenizacji krystalitów roztworu stałego, natomiast zbyt wysokie temperatury homogenizacji nie są pożądane ze względu na pogorszenie odporności materiału przeciw korozji naprężeniowej (48, 51, 64, 82). Czas homogenizacji w 420° powinien wynosić dla 1 tony materiału 90 min. wg. obserwacji, przeprowadzonych w Leipziger Leichtmetallwerke (94), zaś ok. 3 godzin według H. G. Petriego i współpracowników (88). Czas ten jest napewno wystarczający, ponieważ zgodnie z innymi badaniami całkowitą homogenizację uzyskuje się w piecach solnych po 20 min., zaś w piecach powietrznych po 30 min., przy czym optymalne warunki osiąga materiał rzekomo już po 30 sek. od osiągnięcia temperatury homogenizacji. Dłuższe czasy niż 30—60 min. są bez wpływu na własności materiału (50, 64).

Czas pomiędzy wyjęciem z kąpieli hartowniczej oraz zahartowaniem powinien być albo krótki, mniejszy niż 3 do 5 sek., albo dość długi, ponieważ tylko przy takich warunkach uzyskuje się dobrą odporność przeciw korozji naprężeniowej po starzeniu (86). Znaczenie krótkich czasów jest istotne tylko przy hartowaniu w wodzie, które stosuje się dla uzyskania maksymalnych własności wytrzymałościowych (64). Przeważnie jednak stosuje się oziębianie w powietrzu dla heterogenizacji krystalitów roztworu stałego, dzięki czemu wpływ czasu pomiędzy wyjęciem z kąpieli hartowniczej oraz zahartowaniem nie gra żadnej roli.

Szybkość hartowania w celu uzyskania heterogenizacji nie powinna być zbyt duża. Nie może ona być jednak mała, aby otrzymać odpowiednią podatność do starzenia. Z tych powodów najczęściej stosuje się — w przeciwieństwie do innych stopów lekkich — hartowanie w powietrzu (48, 50, 51, 56, 69, 79, 82). Niezłą odporność przeciw korozji naprężeniowej daje również hartowanie w oleju (50) i w wodzie o podwyższonej temperaturze (48, 51). Profile hartuje się w praktyce bezpośrednio po wyjściu z prasy za pomocą natryskiwania zimną



Rys. 11.

Rozpuszczalność $MgZn_2$ w aluminium wg różnych autorów.

wodą, wypływającą z pierścienia z otworami, otaczającego wyprasowany profil (84). Ta ostatnia metoda daje dużą oszczędność kosztów produkcji.

Według P. Brennera i W. Feldmanna (48) hartowanie w powietrzu nie powoduje zmniejszenia własności wytrzymałościowych materiału po starzeniu, jeżeli grubość półfabrykatu nie przekracza 2 mm. Przy większych grubościach szybkość hartowania należy zwiększyć przez oziębienie w strumieniu powietrza, natryskiwanie wody lub w krańcowym wypadku przez hartowanie w wodzie (48, 94). Ostatni sposób dotyczy zwłaszcza grubych profili, odkówek itp. W ogólności należy pamiętać, że podatność do starzenia po zmniejszeniu szybkości hartowania maleje tym bardziej, im stop jest bardziej przesycony, to znaczy im więcej zawiera cynku i magnezu. Przy 6% Mg stopy Al-Zn-Mg są już wogóle niepodatne do starzenia naturalnego po zahartowaniu w powietrzu (50).

Efekt starzenia, spowodowany zahartowaniem przesyconego roztworu stałego, wg początkowych badań był przypisywany prawie wyłącznie wydzieleniom cząsteczek $MgZn_2$ (3, 6, 8, 17, 21, 23, 27, 37, 38), przy czym uważano, że maksymalną podatność do starzenia posiadają stopy o składzie chemicznym, odpowiadającym quasipodwójnemu przekrojowi Al-$MgZn_2$ (7, 8, 18, 43). Pewną rolę w prawach starzenia przypisywano również związkowi Mg_2Si, w którym jest związana całkowita ilość zanieczyszczenia krzemem, znajdującego się w stopie (50, 51, 61). Badania późniejsze wykazały, że w procesie starzenia równie ważną rolę gra faza T, zwłaszcza w stopach o strukturze $\alpha + T$ (43, 49, 54).

Kinetyka starzenia stopów Al-Zn-Mg jest zupełnie inna niż np. w stopach typu Al-Cu-Mg. Czas inkubacji jest stosunkowo mały i wynosi dla stopu Hy 43 zaledwie ¾ godz. (6), natomiast samo starzenie naturalane zachodzi b. powoli i nie jest zakończone całkowicie w 20° nawet po 730 dniach, zaś w 50° — po 150 dniach (44, 50, 64, 84). Główny efekt starzenia naturalnego ma miejsce w ciągu pierwszych 4 godz. (44), zaś po 5 dniach dalszy przyrost własności mechanicznych jest stosunkowo nieznaczny (54, 84). Największy przyrost w czasie starzenia wykazuje granica płynności, mniejszy — wytrzymałość na rozciąganie, zaś wydłużenie wogóle nie podlega żadnym zmianom (50, 84). Im dłuższy jest czas starzenia, tym większy jest stosunek Q do R, tym bardziej stop jest kruchy. Bezpośrednio po zahartowaniu stop odznacza się natomiast b. dobrą plastycznością, może większą nawet niż duralumin.

Wskutek hartowania w powietrzu własności mechaniczne, które posiada stop po starzeniu naturalnym, mogą nie odpowiadać żądanym wymaganiom. Wprawdzie dzięki zwiększeniu temperatury homogenizacji oraz szybkości hartowania można podwyższyć te własności, jednakże, ze względu na możliwości pogorszenia odporności przeciw korozji, środków tych należy używać tylko w wyjątkowych wypadkach. O wiele lepszy efekt daje podwyższenie temperatury starzenia naturalnego, ponieważ jej przyrost o 10° powoduje zwiększenie granicy płynności i wytrzymałości na rozciąganie o 1—2 kg/mm² bez zmiany wydłużenia (64), przy czym czas działania temperatury może być nieograniczony, gdyż jest bez wpływu na odporność przeciw korozji naprężeniowej materiału (53).

Jeszcze lepszy efekt podwyższenia własności wytrzymałościowych, ale tym razem kosztem wydłużenia, uzyskuje się za pomocą starzenia stucznego, które przyśpiesza i zwiększa efekt starzenia (8, 73, 84). Największy wzrost podczas niego wykazuje granica płynności, mniejszy — wytrzymałość na rozciąganie, zaś wydłużenie maleje (43, 50, 63, 64, 76, 84), przy czym większą podatność do starzenia sztucznego posiadają stopy hartowane w powietrzu niż hartowane w wodzie (76). Starzenie sztuczne rozpoczyna się w temperaturze ok. 80° i daje optymalne wyniki w temp. 100—125° (8, 14, 33, 50, 53, 47, 61, 71, 73, 87, 91, 94). Czas sztucznego starzenia zależy od jego temperatury i waha się od 6 do 15 godz. Większe temperatury starzenia są niekorzystne, ponieważ efekt starzenia może być w nich mniejszy (21, 61, 84). Dłuższe czasy są zresztą bezcelowe, gdyż zmiany własności mają miejsce przeważnie w pierwszym okresie starzenia, a następnie przebiegają mniej lub więcej asymptotycznie do osi czasu (21, 44, 63). Kinetyka sztucznego starzenia jest taka sama jak w stopach typu Al-Cu-Mg. Wielkość efektu starzenia i odporność przeciw korozji naprężeniowej po tym procesie zależą przede wszystkim od składu chemicznego stopu, przy czym zdania poszczególnych badaczy, dotyczące tych problemów, są rozbieżne (21, 48, 51, 73, 84, 87, 91).

D. Prostowanie. Deformacja plastyczna. Dodatkowy zgniot.

Prostowanie przeprowadza się przed hartowaniem lub po starzeniu naturalnym (64, 89, 94).

Deformacja plastyczna materiału powinna mieć miejsce w każdym wypadku przed sztucznym starzeniem, ponieważ w przeciwnym wypadku obniża ona b. odporność przeciw korozji naprężeniowej. Najlepszą odporność uzyskuje się, przeprowadzając deformację po zakończeniu naturalnego starzenia (71).

Dodatkowy zgniot, wielkości 10%, nie wpływa na odporność przeciw korozji materiału hartowanego w powietrzu (51, 76) i podwyższa silnie własności wytrzymałościowe, zwłaszcza granicę płynności (50).

VI. Teoria starzenia stopów Al-Zn-Mg.

A. Starzenie naturalne.

Po zahartowaniu przesyconego roztworu stałego aluminium następuje w nim spontaniczna dyfuzja atomów cynku i magnezu (16), które skupiają się w pewnych, b. małych obszarach pierwotnej siatki przestrzennej roztworu stałego (129). Początkowo przypuszczano, że atomy składników, przesycających roztwór stały, tworzą w wyniku naturalnego starzenia tzw. kompleksy (skupienia), które są przygotowawczym stadium do wydzielenia cząsteczek drugiej fazy ($MgZn_2$, faza T) podczas starzenia sztucznego. Obecnie uważa się, że tworzenie skupień o regularnym rozmieszczeniu atomów jest mało prawdopodobne. Skupianie się atomów wywołuje raczej tylko zmniejszenie ich statystycznej regularności rozmieszczenia w siatce przestrzennej roztworu stałego (zwiększenie różnicy stężeń pomiędzy poszczególnymi obszarami zwartej siatki).

Obserwując zmiany oporu elektrycznego podczas starzenia naturalnego stopów Al-Zn-Mg widzimy, że są one niepodobne do zmian, obserwowanych w innych stopach lekkich. W tych ostatnich na początku starzenia naturalnego opór elektryczny wzrasta a następnie maleje, gdy tymczasem w stopach Al-Zn-Mg opór elektryczny podczas starzenia stale wzrasta. W wyniku tej obserwacji można stwierdzić, że proces starzenia naturalnego w stopach Al-Zn-Mg musi w niektórych szczegółach różnić się od procesu starzenia innych stopów lekkich. Różnice te powstają wskutek niejednakowej wielkości skupień atomów, tworzących się w poszczególnych stopach lekkich. W stopach typu Al-Cu-Mg naprzód tworzą się skupienia małe, a potem coraz większe, natomiast w stopach Al-Zn-Mg tworzą się od razu duże skupienia, przy czym dalsze zmiany stężeń mogą zachodzić tylko wewnątrz skupień. Wzrost oporu w stopach Al-Cu-Mg jest wynikiem wzrostu naprężeń w siatce przestrzennej, spowodowanych zwiększeniem i zmniejszeniem parametrów w niektórych obszarach siatki wskutek powstania miejsc o stężeniu większym i mniejszym od średniego, istniejącego bezpośrednio po zahartowaniu. Następny spadek oporu jest spowodowany zwiększeniem się różnic stężeń pomiędzy miejscami wzbogaconymi i zubożałymi. W stopach Al-Zn-Mg tych dwu różnych stadiów nie ma, wskutek czego i przebieg oporu elektrycznego jest inny.

B. Starzenie pośrednie.

Stan naturalnego starzenia jest stanem o stosunkowo dużej energii swobodnej i charakteryzuje go ujemny spółczynnik dyfuzji. Stan ten może istnieć tylko dzięki małej energii ruchu cieplnego atomów w niskich temperaturach i dzięki trudności pokonania oporu bezwładności utworzenia zarodków krystalizacji drugiej fazy. Na podstawie rozważań termodynamicznych U. Dehlingera (130), wykazano, że ujemny spółczynnik dyfuzji może istnieć zgodnie z bardziej rozszerzonym i poprawionym równaniem dyfuzji Ficka tylko w pewnym zakresie stężeń i temperatur. Graniczna temperatura możliwości istnienia ujemnego spółczynnika dyfuzji jest jednocześnie górną graniczną temperaturą wzrostu efektu naturalnego starzenia. Powyżej tej temperatury spółczynnik dyfuzji staje się dodatni, czyli musi następować rozpad utworzonych skupień atomów składników, przesycających roztwór stały.

Zjawisko rozpadu skupień atomowych, utworzonych podczas starzenia naturalnego, oraz całkowite lub częściowe przywrócenie statystycznej regularności rozmieszczenia atomów w siatce przestrzennej roztworu stałego będziemy nazywali w dalszym ciągu starzeniem pośrednim (secondary age-hardening, Rückbildung der Kaltaushärtung) *). W praktyce zjawisko to uwidocznia się w zmianach własności fizycznych (oporu elektrycznego, siły termoelektrycznej, objętości) i mechanicznych, które dążą do osiągnięcia ich wielkości w stanie bezpośrednio po zahartowaniu (131).

Wskutek nakładania się zjawisk starzenia naturalnego i sztucznego możliwość obesrwacji starzenia pośredniego zależy przede wszystkim od czasu ogrzewania w podwyższonych temperaturach tudzież od wielkości tych temperatur, co jest uwidocznione na rys. 12 i 13. Im krótszy jest ten czas i im wyższa jest temperatura, tym lepiej daje się obserwować starzenie pośrednie **). W praktyce starzenie pośrednie

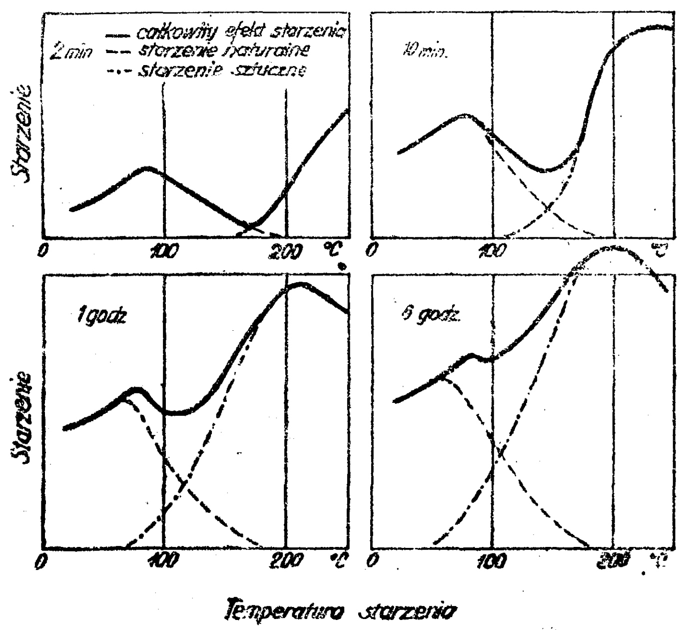
---

*) Termin starzenia pośredniego jest na tym miejscu po raz pierwszy wprowadzony do polskiego słownictwa technicznego. Niestety nie oddaje on trafnie istoty samego procesu. Należy pamiętać, że proces ten nie ma nic wspólnego z procesem regeneracji (Erholung), o którym uprzednio wspomniano.

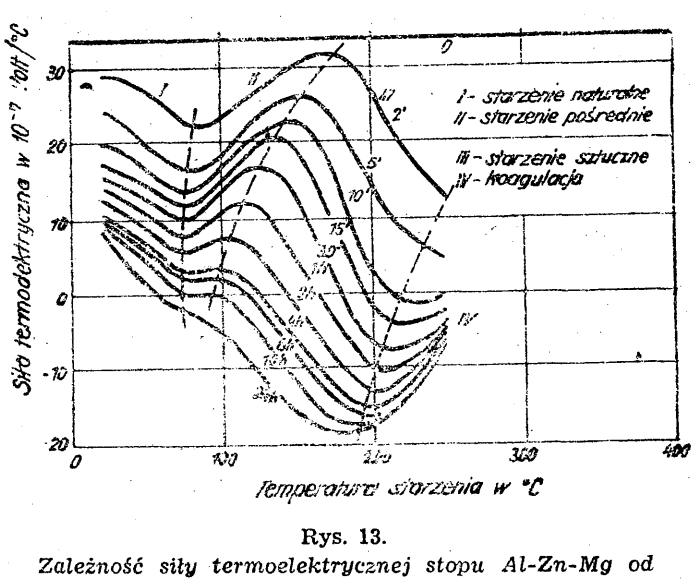
**) Wpływ krótkotrwałego ogrzewania w podwyższonych temperaturach na własności mechaniczne alupolonu (stop typu duraluminu, produkowany w Polsce) oraz zjawisko pośredniego starzenia było m. i. badane przez autora. Praca na ten temat, zgłoszona na zjazd SIMP'u w 1939 r., nie została opublikowana wskutek rozpoczęcia działań wojennych.

stopu Al-Zn-Mg o zawartości 8% Zn i 4% Mg można zaobserwować powyżej 90°, jednakże im wyższa temperatura, tym większy jest jego efekt, ponieważ tym mniej pozostaje trwałych skupień w roztworze stałym, z których ostatnie rozpadają się dopiero w 180°.

Efekt starzenia pośredniego zależy również mym tym większe są naprężenia w elementarnej komórce tego obszaru. Wskutek tego, im mniejsze są obszary skupień, tym mniej są one trwałe, gdyż tym większa jest ich swobodna energia. Czas starzenia naturalnego nie ma wpływu na efekt starzenia pośredniego, ponieważ wielkość skupień atomów w stopach



Rys. 12.
Starzenie naturalne, sztuczne oraz całkowity wpływ starzenia na siłę termoelektryczną stopu Al-Zn-Mg w zależności od temperatury i czasu starzenia.



Rys. 13.
Zależność siły termoelektrycznej stopu Al-Zn-Mg od temperatury i czasu starzenia.

od temperatury starzenia naturalnego, gdyż im niższa była ona, tym większy jest efekt starzenia pośredniego. To ostatnie zjawisko jest związane z wielkością obszarów skupień. Im niższa jest temperatura starzenia naturalnego, tym mniejsze są obszary skupień, a tym sa- Al-Zn-Mg zależy wyłącznie od temperatury starzenia.

Proces starzenia pośredniego jest procesem ciągłym, albowiem różnice stężeń obszarów wzbogaconych i zubożałych w atomy dyfundujące oraz wielkość tych obszarów, a tym

samym naprężeń, nie są ściśle jednakowe. W przeciwnym wypadku starzenie pośrednie zachodziłoby w ściśle określonej temperaturze, a nie w pewnym zakresie temperatur, jak to jest w rzeczywistości.

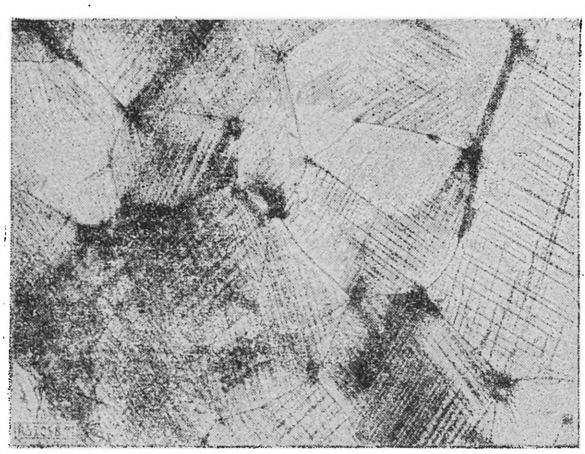
C. Starzenie sztuczne.

Starzenie sztuczne rozpoczyna się wówczas, gdy siły przyciągania pomiędzy jednakowymi atomami stają się większe niż pomiędzy różnymi atomami. Najlepszym dowodem jego rozpoczęcia jest stwierdzenie obecności wydzieleń cząsteczek drugiej fazy za pomocą mikroskopu lub zdjęć rentgenograficznych, ponieważ w czasie starzenia naturalnego utworzenie wydzieleń tych cząsteczek jest niemożliwe.

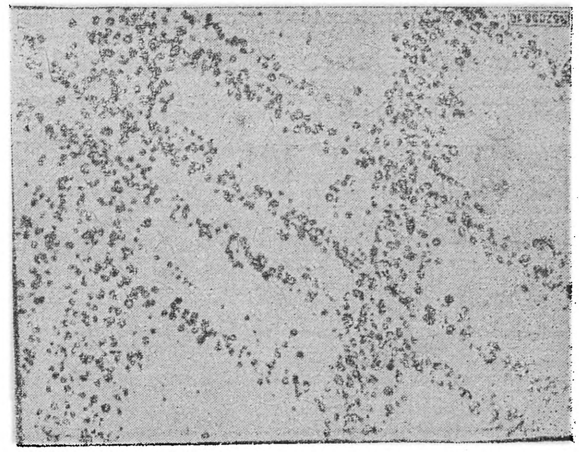
Wydzielenia cząsteczek drugiej fazy skupiają się wzdłuż płaszczyzn poślizgu, powstających w krystalitach wskutek naprężeń hartowniczych i wzdłuż granic krystalitów (52), podobnie jak w stopach typu Al-Cu-Mg (132). Sposób tego rodzaju wydzielenia jest uwidoczniony na rys. 14—16.

Po zahartowaniu w warunkach niesprzyjających powstawaniu płaszczyzn poślizgu, wydzielanie następuje wewnątrz krystalitów w postaci żyłek, które są prawdopodobnie granicami bloków struktury mozaikowej. Ostatni sposób wydzielania przedstawiają rys. 17 i 18.

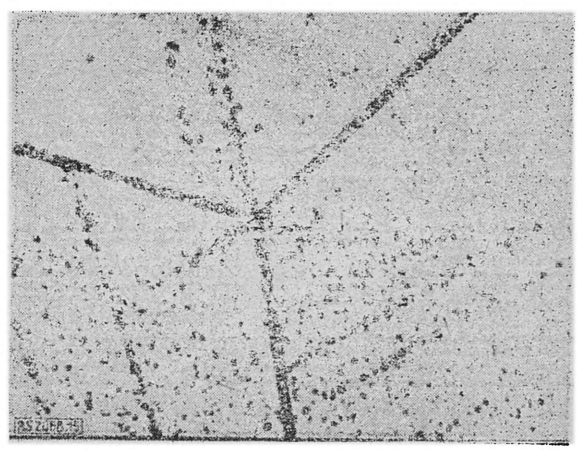
Temperatura, w której można zaobserwować pierwsze wydzielenia, zależy przede wszystkim od czasu sztucznego starzenia. Przy dostatecznie dużym czasie można je zaobserwować już w 80° (16).



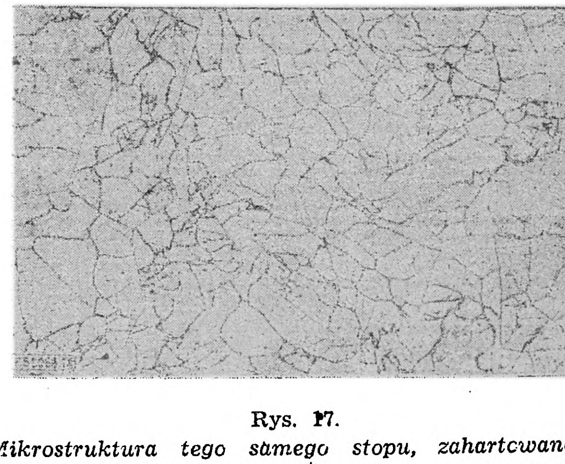
Rys. 14.
Mikrostruktura stopu o zawartości 6,3% Zn i 1,2% Mg zahartowanego w 500° i starzonego w 200°.



Rys. 15
Mikrostruktura tego samego stopu, uwidoczniająca przy dużym powiększeniu wydzielenie wzdłuż płaszczyzn poślizgu.

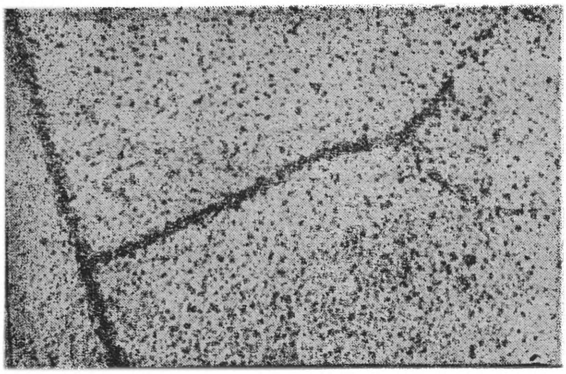


Rys. 16.
Mikrostruktura tego samego stopu, uwidoczniająca przy dużym powiększeniu wydzielenie wzdłuż granic krystalitów.



Rys. 17.
Mikrostruktura tego samego stopu, zahartowanego stopniowo z 500° do 180° a następnie w 20°, uwidoczniająca wydzielenie w postaci żyłek.

Po zakończeniu sztucznego starzenia następuje proces koagulacji wydzieleń, połączony ze spadkiem wszystkich własności wytrzymało-



Rys. 18
Mikrostruktura tego samego stopu, zahartowanego stopniowo, uwidoczniająca przy dużym powiększeniu kształt żyłki (przebiega wzdłuż fotografii).

ściowych. W wyniku jej otrzymujemy stan o równowadze trwałej, odpowiadający stanowi wyżarzenia.

VII. Zastosowanie stopów Al-Zn-Mg.

Po zwalczeniu skłonności do korozji naprężeniowej rozwój zastosowania stopów Al-Zn-Mg następował b. szybko. Do końca 1942 r. produkcja i rodzaj zastosowania tych stopów w Niemczech były następujące:

i. do produkcji profili dla samolotów typu „Short Stirling" (93).

Podobnie szybki rozwój wykazywały stopy walcownicze we Francji i Japonii (91, 92).

Dane o stosowaniu do odlewów znane są tylko sprzed wojny. Wśród stopów odlewniczych wyróżnia się stop, oznaczany przez G 54, posiadający dobre własności mechaniczne, dobrą odporność przeciw korozji, skrawalność oraz podatność do polerowania i eloxolowania (33, 68). Twardość w podwyższonych temperaturach jest również dość dobra (5, 33).

Stopy Al-Zn-Mg, podobnie jak i inne stopy lekkie, mogą być produkowane z powłoką platerowaną. Są wówczas całkowicie odporne przeciw korozji naprężeniowej, bez względu na warunki obróbki cieplnej (72, 84). Ponieważ potencjał elektrochemiczny aluminium jest bardziej dodatni niż stopów Al-Zn-Mg, nie może być ono używane do platerowania. Do tego celu używane są stopy, zawierające do 4% Zn z dodatkiem chromu (91, 92). Platerowanie przeprowadza się w czasie walcowania na gorąco, w temperaturze 400—500°.

Porównanie spadku własności mechanicznych materiału platerowanego i nieplaterowanego po sześciomiesięcznej korozji w roztworze NaCl przedstawia poniższe zestawienie (91):

Oznaczenie stopu	Producent	Wielkość produkcji	Zastosowanie
Hy 43	I. G. Farbenindustrie	50 t miesięcznie	Duże profile i części prasowane dla samolotów typu Ju 88 He 219 i f-my Messerschmitt
Constructal 20/42 i 20/53	Vereinigte Leichtmetallwerke	50 t	Części dla samolotów typu FW 190
915 (Al-Mg-Zn-Cu)	Dürener Metallwerke	7,2 t	Profile (Holmgurte) dla samolotów typu Ju 288
		3,09 t	Części z blachy i inne półfabrykaty do samolotów firm Focke-Wulf, Henschel, Heinckel, Junkers i Messerschmitt
		7,1 t	Śmigła dla firmy VDM — Heddernheim

W końcu 1943 r. produkcja półfabrykatów ze stopów Al-Zn-Mg miała wynosić już 2000—3000 t, przy czym projektowano budowę pewnej ilości samolotów typu FW 190 oraz f-my Messerschmitt wyłącznie z tych stopów.

W Anglii również zaczęto stosować stopy Al-Zn-Mg-Cu w konstrukcjach lotniczych, m.

Spadek własności mechanicznych w %.

Materiał	R_r	A
Dural	18,5	63
Dural platerowany	1	3
Zicral	55	71
Zicral platerowany	16	15

LITERATURA
o stopach Al-Zn-Mg.

1. G. Eger. Dissert. T. H. Dresden (1913).
2. G. Eger. Int. Z. Metallogr. 4 (1913) 29/128.
3. W. Sander, K. L. Meissner. Z. Metallkde 15 (1923) 180/3.
4. V. Fuss. Z. Metallkde 16 (1924) 24/5.
5. N. Paravano, A. Scortecci. Atti Congr. naz. Chim. Ind. (1924) 281/90.
6. W. Sander, K. L. Meissner. Z. Metallkde 16 (1924) 12/17.
7. K. L. Meissner. Met. Ind. London 26 (1925) 623/6.
8. W. Sander, K. L. Meissner. Z. anorg. Chemie 154 (1926) 144/51.
9. Th. Goldschmidt. Metalltechn. (1926) 565
10. W Guertler. Z. Metallkde 19 (1927) 488/91
11. K. L. Meissner. Apparatebau 39 (1927) 65/6.
12. W. Sander. Z. Metallkde 19 (1927) 21.
13. S. Ishida. Nippon Kogyokaishi 45 (1929) 256, 611, 786.
14. S. Nishihara. Suiyôkai — shi 5 (1929) 783/90.
15. S. Ishida. Nippon Kogyokaishi 46 (1930) 245.
16. G. Wassermann. Z. Metallkde 22 (1930) 158/62.
17. H. G. Wiechell. Dissert. T. H. Berlin (1932); Forschungsarb. Metallkde Röntgenmetallogr. 13 (1933) 45.
18. A. A. Boczwar, M. O. Kuzniecow. Metalurg 8 (1933) (2) 7/14.
19. P. Saldau, M. Zamotorin. Z. anorg. Chemie 213 (1933) 377/82.
20. P. Saldau, M. Zamotorin. Izwiestia Instituta fiziko-chim. analiza 7 (1935) 31/8.
21. R. Schmitt. Z. Metallkde 27 (1935) 121/5.
22. F. Laves, K. Löhberg, H. Witte. Metallwirtsch. 14 (1935) 793/4.
23. P. Bergmann. Metallwirtsch. 15 (1936) 1146/8.
24. W. W. Fink, L. A. Willey Metals Technology 3 (1936) (8). A. J. M. M. E. Techn. Publ. Nr. 761.
25. M. Hamasumi. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. K. Honda Anniversary Volume (1936) 748/76; Tetsu — to — Hagane 22 (1936) 258/71.
26. L. W. Kempf, H. L. Hopkins. Metals Technology 3 (1936) (1); Techn. Publ. Nr. 671.
27. S. Kokubo. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. K. Honda Anniversary Volume (1936) 694/701.
28. W. Köster. W. Dullenkopf. Z. Metallkde 28 (1936) 309/12, 363/7.
29. W. Köster, W. Wolf. Z. Metallkde 28 (1936) 155/8.
30. F. Laves, H. Witte. Metallwirtsch. 15 (1936) 840.
31. K. Matthaes. Jahrbuch Lilienthal — Ges. Luftfahrtforschung (1936) 404/30.
32. K. Riederer. Z. Metallkde 28 (1936) 312/7.
33. H. Schmitt, P. Bergmann. Aluminium 18 (1936) 370/3.
34. A. Grützner, G. Apel. Aluminium — Legierungen, Patentsammlung (1936) Berlin, Verlag Chemie.
35. W. L. Fink, L. A. Willey. Trans. Amer. Inst. min. met. Eng. 124 (1937) 78/109.
36. M. Gotô, S. Kokubo. Aluminium and Non-Ferrous Rev. 2 (1937) 213.
37. M. Gotô, S. Kokubo. Internat. Assoc. Testing Materials Congr. London (Proc.) (1937) 111.
38. S. Kokubo, Kinzoku no Kenkyu 14 (1937) 1/10.
39. F. C. Althoff. Luftfahrtforschung 15 (1938) 60/82.
40. P. Brenner. Vorträge der Hauptversammlung der Gesellschaft für Metallkde (1938) 23/9.
41. A. Dürer, W. Köster. Z. Metallkde 30 (1938) 311/19.
42. W. Köster, W. Kam. Z. Metallkde 30 (1938) 320/2.
43. I. Igarashi, G. Kitahara. Sumitomo Kinzoku Kogyo Kenkyu Hokoku 3 (1938) 232/46.
44. P. I. Saldau, M. Zamotorin. Izwiestia Sektora fiziko-chim. analiza 11 (1938) 27/36.
45. J. Hérenguel, G. Chaudron. Comptes rendues (1939) 109/11.
46. I. Igarashi, G. Kitahara. J. Soc. Aeronaut. Science Nippon 9 (1939) 982/96.
47. P. Brenner. Luftwissen 7 (1940) (9).
48. P. Brenner, W. Feldmann. Z. Metallkde 32 (1940) 290/4.
49. W. Guertler. Metallwirtsch. 22 (1940) 435/45.
50. M. Hansen, A. Mühlenbruch, H. J. Seemann. Aluminium 22 (1940) 442/56.
51. M. Hansen, A. Mühlenbruch, H. J. Seemann. Metallwirtsch. 19 (1940) 535/8.
52. E. Schulz, G. Wassermann. Z. Metallkde 32 (1940) 415/7.
53. G. Siebel, H. Vosskühler. Z. Metallkde 32 (1940) 298/302.
54. G. Siebel, H. Vosskühler. Metallwirtsch. 19 (1940) 1167/70.
55. G. Wassermann. Z. Metallkde 32 (1940) 295/8.
56. W. Bungardt, G. Schaitberger. Aluminium 23 (1941) 541/6.
57. W. Bungardt, G. Schaitberger. Metallwirtsch. 20 (1941) 719/24.
58. W. Bungardt, G. Schaitberger. Luftfahrtforschung 18 (1941) 26/31.
59. J. Hérenguel. G. Chaudron. Métaux et Corrosion 16 (1941) (mai-juin), 33/7.
60. F. Bollenrath, W. Bungardt. Z. Metallkde 34 (1942) 160/5.
61. W. Bungardt, H. Bedarff. Metallwirtsch. 21 (1942) 31/8.
62. E. Herrmann. Aluminium 24 (1942) 276/9.
63. P. Lacombe, G. Chaudron. Usine (1942) 39; Giesserei 29 (1942) 214.
64. H. G. Petri, G. Siebel, H. Vosskühler. Aluminium 24 (1942) 385/9.
65. F. Tödt. Korrosion und Metallschutz 18 (1942) 329/33.
66. G. Wassermann. Z. Metallkde. 34 (1942) 297/302.
67. H. Adenstedt. Aluminium 25 (1943) 13/19.
68. W. Bergmann, W. Guertler. Korrosion und Metallschutz 14 (1943) 160/5.
69. P. Brenner. Metallwirtsch. 22 (1943) 248.
70. P. Brenner. Z. V. D. I. 87 (1943) 105/9.
71. P. Brenner, W. Feldmann. Aluminium 25 (1943) 380/3.
72. W. Bungardt. Luftfahrtforschung 20 (1943) 207/9.
73. W. Bungardt, G. Schaitberger. Z. Metallkde 35 (1943) 47/55.
74. E. Herrmann. Aluminium 25 (1943) 43/5.
75. W. Köster, H. Breitfeld. Z. Metallkde 35 (1943) 163/6.
76. A. Mühlenbruch, H. J. Seemann. Luftfahrtforschung 19 (1943) 337/43.
77. A. Schräder. Aluminium 25 (1943) 116/26.
78. G. Siebel. Z. Elektrochem. 49 (1943) 218/20.
79 H. Stiller. Aluminium 25 (1943) 240/6.
80. F. Bollenrath, W. Bungardt, H. Cornelius. Z. Metallkde 36 (1944) 73/84.
81. F. Bollenrath, H. Gröber. Z. Metallkde 36 (1944) 187/91.
82. W. Bungardt, E. Osswald. Aluminium 26 (1944) 230/40.
83. W. Bungardt, E. Osswald. Z. Metallkde 36 (1944) 192/4.
84. K. L. Dreyer, H. J. Seemann. Aluminium 26 (1944) 76/82.
85. O. Menzen, W. Patterson. Metallwirtsch. 23 (1944) 130/5.
86. W. Patterson. Metallwirtsch. 23 (1944) 161/73.
87. H. G. Petri, G. Siebel. Aluminium 26 (1944) 190/4.
88. H. G. Petri, G. Siebel, H. Vosskühler. Aluminium 26 (1944) 2/10.
89. H. Röhrig, K. Schönherr. Aluminium 26 (1944) 240/1.
90. H. Vosskühler. Z. Metallkde 36 (1944) 195/7.
91. P. Vachet. Rev. Aluminium 20 (1945) 4/13.
92. E. Herrmann. Aluminium 22 (1940) 305/13.
93. H. G. Petri. Oberkommando der Luftwaffe, Ergebnisse der Beuteauswertung, Sonderbericht Nr. 28 vom 1.10.1944.
94. E. Zalesiński. Informacje prywatne.

Literatura pomocnicza.

95. J. S. Vanick. Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 24 (1924) II, 189/453.
96. G. Masing, H. J. Wallbaum. Z. Metallkde 33 (1941) 275/6.
97. H. J. Rocha. Techn. Mitt. Krupp. 5 (1942) 1/14.

98. H. Buchholtz, R. Pusch. Stahl u. Eisen 62 (1942) 21/30.
99. A. Schneider, U. Eschl. Z. Elektrochem. 49 (1943) 72/89.
100. R. Irmann, W. Müller. Schweizer Arch. angew. wiss. Technik (1937) (6).
101. L. Guillotto. Nuovo Cimento 13 (1936) 220/6.
102. P. Brenner. Aluminium 25 (1943) 346/53.
103. A. Krecek. Z. Metallkde 23 (1931) 178/84.
104. L. Graf. Luftwissen 7 (1940) 160/9.
105. W. C. Schröder, A. A. Berk. Amer. Inst. min. met. Eng. Techn. Publ. Nr. 691 (1936).
106. W. C. Schröder, E. P. Portridge. Joint Research Committee on Boiler Feed Water Studies, Propr. Reg. Nr. 7.
107. W. C. Schröder, A. A. Berk, R. A. O'Brien, Metals and Alloys 8 (1937) 320/30.
108. H. Vosskühler. Vorträge der Hauptversammlung 1938 der Deutschen Gesellschaft für Metallkde, 78/82.
109. G. Berndt. Arch. Eisenhüttenw. 14 (1940) 59/66.
110. P. Brenner. Vorträge der Hauptversammlung 1938 der Deutschen Gesellschaft für Metallkde, 23/9.
111. O. Schaaber. Z. Metallkde 32 (1940) 210/6.
112. L. Graf. Z. Metallkde 32 (1940) 306.
113. G. Wassermann. Z. Metallkde 35 (1943) 79/84.
114. G. Wassermann. Chem. Fabrik 14 (1941) 323/7.
115. E. H. Dix. Metals Technol. 7 (1940), Nr. 4 Techn. Publ. Nr. 1204.
116. G. Sachs. Iron Age 146 (1940) (14) 21/9.
117. A. Beerwald. Metallwirtsch. 23 (1944) 174/87.
118. DJN Nr. 4853, Entwurf 1, Ausgabe März 1938.
119. W. O. Krönig, A. J. Boulitschewa. Korrosion und Metallschutz 12 (1936) 73/81.
120. H Mahl, F. Pawlek. Z. Metallkde 34 (1942) 232/45.
121. P. Menzen. Metallwirtsch. 21 (1942) 526/31.
122. P. Brenner. Z. Metallkde 25 (1933) 252/4.
123. F. Bollenrath. Jb. dtsch. Luftfahrtforschg (1937) I., 513/23.
124. F. Bollenrath, W. Bungardt. Z. Metallkde 30 (1938) 357/9.
125. A. Mühlenbruch, H. J. Seemann. Z. Metallkde 31 (1939) 293/6.
126. H. Vosskühler. Z. Metallkde 31 (1939) 297.
127. F. Bollenrath, W. Bungardt. Z. Metallkde 31 (1939) 115/20.
128. F. Bollenrath, W. Bungardt. Z. Metallkde 32 (1940) 303/5.
129. J. Hengstenberg, H. Mark, G. Wassermann. Z. Metallkde 23 (1931) 114/7.
130. U. Dehlinger. Z. phys.-chem. Unterr. 50 (1937) 134/9.
131. H. Borchers. Metallwirtsch. 20 (1941) 1161/8.
132. W. L. Fink, D. W. Smith. Proc. Amer. Inst. Min. Eng. Inst. Met. Div. 122 (1936) 284; 124 (1937) 162; 138 (1938) 223.

Kongres Techników Polskich.

Kongres Techników Polskich obradować będzie w dniach 1, 2 i 3 grudnia b. r. w Katowicach.

Tematem obrad Kongresu będzie Narodowy Plan Gospodarczy.

W pierwszym dniu obrad plenarnych, dnia 1 grudnia b. r. referaty wygłoszą: Minister Przemysłu na temat „Osiągnięcia i zadania nowej gospodarki w Polsce" i Prezes Centralnego Urzędu Planowania — „Założenia ogólne 3-letniego planu odbudowy". Ponadto na plenum zostaną wygłoszone referaty: „Drogi rozwojowe przemysłu polskiego", „Wkład nauki i techniki w gospodarstwie uspołecznionym" i „Zasoby surowcowe i ich eksploatacja".

Drugi dzień obrad został przewidziany na obrady w sekcjach; w trzecim dniu obrad pracować będą w dalszym ciągu sekcje Kongresu, po czym po południu nastąpi zamknięcie plenum Kongresu.

Plenum Kongresu obradować będzie dnia 1 grudnia w hali przy ul. Kościuszki 112, w godz. 9.00 do 12.00 i 14.30 do 18.00; dnia 3 grudnia w tej samej sali w godz. 14.30 do 18.15.

Szczegółowe obrady podzielono na 14 następujących sekcji:

SEKCJA I. OGÓLNA.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30—18.30 w sali obrad plenum Kongresu, ul. Kościuszki 112.

A. Szkolnictwo.

1. ***Problemy szkolenia kadr zawodowych w Polsce:***
   - ***a) Zagadnienie sił fachowych w planie 3-letnim.***
   - ***b) Aktualne zagadnienia organizacyjne i strukturalne szkolnictwa zawodowego.***
   - ***c) O potrzebie szybkiego przygotowania wysoko wykwalifikowanych sił naukowych i technicznych.***
   - ***d) Szkolenie kadr fachowców w przemyśle naftowym.***
   - ***e) Oświata rolnicza jako czynnik szkolenia kadr.***
   - ***f) Szkolenie Zawodowe Ministerstwa Aprowizacji w zakresie przemysłu spożywczego.***



2. Zagadnienie potrzeb naukowych instytutów badawczych.

B. Zagadnienia ogólne.

3. Problemy zwiększenia wydajności i walka z marnotrawstwem w przemyśle.
4. Zadania CUP-u a technika planowania.
5. Pomiary kraju w 3-letnim planie odbudowy.
6. Unowocześnienie techniczne przemysłu.
7. Trzy sektory gospodarcze w planie 3-letnim.
8. Plan przestrzennego zagospodarowania kraju.
9. Zagadnienie racjonalnego odżywiania się i walka z alkoholizmem jako czynniki podniesienia produkcji.
10. Dokładny pomiar warunkiem rozwoju przemysłu.

SEKCJA II. KOLEJE ŻELAZNE.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Instytutu Naukowo-Badawczego Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego, ul. Stawowa 19.

1. Program odbudowy kolei na tle 4-letniego planu odbudowy.
2. Problemy materiałowe w planie odbudowy linii kolejowych.
3. Podkłady kolejowe.
4. Główne zagadnienia gospodarcze kolejnictwa.
5. Polityka taryfowa kolei polskich.
6. Potrzeby kolejnictwa polskiego w zakresie normalnotorowego taboru kolejowego.
7. Odbudowa i modernizacja urządzeń ruchu w 3-letnim planie.
8. Odbudowa kolei wąskotorowych w latach 1947—1949.
9. Współpraca kolei z portami.
10. Organizacja organów wykonawczych Ministerstwa Komunikacji.

SEKCJA III. DROGI KOŁOWE, LOTNICZE I PORTY.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30—18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Marmurowej Śląskiego Urzędu Wojewódzkiego, ul. Jagiellońska 25.

1. Tezy programu 3-letniego gospodarki drogowej.
2. Motoryzacja.
3. Zagadnienie dróg wodnych.
4. Regulacja rzeki Odry w planie 3-letnim i jej znaczenie dla gospodarki polskiej.
5. Zagadnienie komunikacji lotniczej w planie 3-letnim:
   a) Linie lotnicze w planie 3-letnim.
   b) Praca i odbudowa służby meteorologicznej w Polsce.
6. Założenia i cele gospodarki morskiej oraz problemy żeglugowe.
7. Zagadnienia portowe.
   a) Porty rybackie w Polsce.
   b) Wytyczne odbudowy polskich okrętów morskich.
8. Zagadnienia i potrzeby państwowej służby hydrologicznej w rozbudowie dróg wodnych i gospodarce wodnej.

SEKCJA IV. GÓRNICTWO.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Filharmonii Śląskiej, ul. Sokolska 2.

1. Przemysł węglowy w planie 3-letnim:
   a) Rola przemysłu węglowego,
   b) Osiągnięcia i warunki wykonania planu.
   c) Metody planowania.
   d) Zagadnienia eksportu.
   e) Węgiel brunatny w planie 3-letnim
2. Problemy eksploatacyjne:
   a) Zagadnienia inwestycji.
   b) Plan zaopatrzenia maszynowego.
3. Chemiczna przeróbka węgla.
4. Zagadnienia pracownicze w przemyśle węglowym:
   a) Problemy zatrudnienia.
   b) Problem mieszkaniowy.
5. Kopalnictwo rud w planie 3-letnim:
   a) Kopalnictwo rud żelaznych,
   b) Rudy cynkowo-ołowiowe.

Obrady dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Sejmowej Śląskiego Urzędu Wojewódzkiego, ul. Jagiellońska 25.

6. Zagadnienia przemysłu naftowego:
   a) Plan 3-letni przemysłu naftowego.
   b) Gospodarka gazowa w planie 3-letnim.
7. Kopalnictwo soli w planie 3-letnim.

SEKCJA V. HUTNICTWO.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 w sali Sejmowej Śląskiego Urzędu Wojewódzkiego, ul. Jagiellońska 25.

1. Plan odbudowy hutnictwa żelaza.
2. Hutnictwo cynku i ołowiu.
3. Problemy górnictwa i hutnictwa miedzi i niklu w planie 3-letnim.
4. Zagadnienie metali lekkich w planie 3-letnim.
5. Przemysł materiałów ogniotrwałych w planie 3-letnim.
6. Zagadnienie złomu stalowego.

SEKCJA VI. PRZEMYSŁ METALOWY.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII . b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Wojewódzkiego Domu Kultury, ul. Francuska 12.

Przemysł metalowy w 3-letnim planie odbudowy:

A. Przemysł metalowy w 3-letnim planie odbudowy jako całość i zagadnienia branżowe przemysłów, należących do C. Z. P. M.

B. Zagadnienia branżowe przemysłów metalowo-przetwórczych, należących do C. Z. P. Zbr., C. Z. P. Hutn., C. Z. P. Węgl., Z. S. P. i Przem. Miejsc.

C. Zagadnienia przemysłu metalowego na Ziemiach Odzyskanych, zagadnienia szkolnictwa zawodowego i wnioski dla obrad plenarnych.

SEKCJA VII. ENERGETYKA I ELEKTROTECHNIKA.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Auli Śląskich Technicznych Zakładów Naukowych, ul. Krasińskiego 3

1. *Energetyka w planie 3-letnim.*
2. *Przemysł elektrotechniczny w planie 3-letnim.*
3. *Telekomunikacja w planie 3-letnim.*

SEKCJA VIII. BUDOWNICTWO.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Audytorium Śląskich Technicznych Zakładów Naukowych, ul. Krasińskiego 3.

1. *Odbudowa kraju:*
   a) *Odbudowa miast.*
   b) *„ Warszawy.*
   c) *„ wsi.*
   d) *„ miast portowych delty Wisły.*
2. *Zagadnienia inwestycyjne i eksploatacyjne budownictwa:*
   a) *Planowanie inwestycji budowlanych.*
   b) *Nowoczesne metody wykonawstwa.*
   c) *Zagadnienia sprzętu budowlanego.*
   d) *Zagadnienie pracy i płacy w budownictwie.*
3. *Zakłady użyteczności publicznej:*
   a) *Miejskie zakłady użyteczności publicznej.*
   b) *3-letni plan inwestycji wodociągowych i kanalizacji.*

SEKCJA IX. PRZEMYSŁ MINERALNY I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Sali Fabrycznej fabr. d. „Giesche", ul. Hutnicza 2.

1. *Produkcja materiałów budowlanych w planie 3-letnim.*
2. *Przemysł ceramiczny i szklarski.*
   a) *Ceramika techniczna.*
   b) *„ półszlachetna.*
   c) *„ czerwona.*
   d) *Gospodarka surowcami ceramicznymi w planie 3-letnim.*
   e) *Szkło.*
3. *Przemysły: cement, wapno, kamień.*
   a) *Zjednoczone fabryki cementu.*
   b) *Kamień,*
   c) *Wapno i gips.*
   d) *Przemysł betoniarski.*
   e) *Przemysł materiałów izolacyjnych.*

SEKCJA X. PRZEMYSŁ CHEMICZNY.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.00 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Związku Walki Młodych, ul. Powstańców 43.

1. *Drogi rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.*
2. *Przemysł nieorganiczny.*
3. *Zaopatrzenie przemysłu kokso-chemicznego w planie 3-letnim.*
4. *Zagadnienia nawozów sztucznych w Polsce.*
5. *Przemysł organiczny i chemiczno-farmaceutyczny.*
6. *Zagadnienia produkcji gumy i materiałów sztucznych:*
   a) *Przemysł gumowy i tworzyw sztucznych w Polsce.*
   b) *Przemysł mas plastycznych w Polsce.*
7. *Zagadnienia syntezy paliw płynnych w Polsce.*
7a. *Plan 3-letni rozbudowy Państwowych Zakładów Syntetycznych.*
8. *Zagadnienie gazyfikacji kraju.*
8a. *Wytyczne w produkcji gazów technicznych.*
9. *Przemysł farb i lakierów.*
10. *Stan i widoki przemysłu górniczego materiałów wybuchowych i środków zapalnych w Polsce.*

SEKCJA XI. PRZEMYSŁ LEKKI (WŁÓKIENNICZY, SKÓRZANY, PAPIERNICZY).

Obrady dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w sali Miejskiego Gimnazjum, ul. Jagiellońska 28.

1. *Przemysł włókienniczy w Polsce:*
   a) *Wytyczne do planu 3-letniego w przemyśle włókienniczym.*
2. *Park maszynowy w przemyśle włókienniczym.*
3. *Nowoczesna organizacja fabryk konfekcyjnych w perspektywie planu 3-letniego.*
4. *Włókna sztuczne w planie 3-letnim.*
4a. *Włókna poliamidowe.*
5. *Przemysł papierniczy:*
   a) *Zarys przemysłu celulozowo-papierniczego.*
   b) *Surowce włókniste i półprodukty.*
   c) *Wytwory i przetwory przemysłu papierniczego.*

SEKCJA XII. PRZEMYSŁ SPOŻYWCZY.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Wyższej Szkole Muzycznej, ul. Krasińskiego 33.

1. *Zagadnienia ogólne przemysłu spożywczego:*
   a) *Podział i organizacja.*
   b) *Zagadnienia surowcowe.*
2. *Plan 3-letni wszystkich branż przemysłu spożywczego:*
   a) *Przetwory ziemniaczane.*
   b) *Przemysł olejarski.*
   c) *Przemysł piwowarsko-słodowniczy.*
   d) *Przemysł cukierniczy.*
   e) *Przemysł drożdżowy.*
   f) *Przemysł octowo-winiarski.*
   g) *Przemysł konserwowy.*
   h) *Przemysł młynarski.*
   i) *Przemysł kawowy.*
   j) *Przemysł tłuszczowy.*
3. *Przemysł cukrowniczy w 3-letnim planie gospodarczym.*
4. *Monopole w planie 3-letnim:*
   a) *Monopol tytoniowy.*
   b) *Monopol spirytusowy.*
   c) *Odbudowa przemysłu zapałczanego w Polsce.*
5. *Przemysł solny w planie 3-letnim.*

SEKCJA XIII. ROLNICTWO, MELIORACJA I CHŁODNICTWO.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Dyrekcji Okręgowej Kolei Państwowych, ul. Dworcowa 3.

1. *Przebudowa ustroju rolnego.*
2. *Produkcja rolna i przetwórstwo.*

3. Technika a ustrój rolny.
4. Melioracja jako czynnik powiększenia i polepszenia produkcji rolnej.
5. Gospodarka wodna w 3-letnim planie odbudowy.
6. Potrzeby chłodnictwa polskiego w planie 3-letnim.

SEKCJA XIV. LEŚNICTWO I PRZEMYSŁ DRZEWNY.

Obrady dnia 2. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 i 14.30 — 18.30 oraz dnia 3. XII. b. r. w godz. 9.00 — 12.00 w Szkole Powszechnej, ul. Szkolna 3.

1. Gospodarka leśna:
a) Odbudowa państwowego gospodarswta leśnego.
b) Zagadnienie zalesienia kraju.
2. Drewno jako surowiec i jego znaczenie w gospodarce polskiej.
3. Drewno zapałczane.
4. Przebudowa przemysłu tartacznego w Polsce.
5. Przemysł drzewny:
a) Przemysł sklejek i płyt pilśniowych.
b) Przemysł drzewny przetwórczy w 3-letnim planie gospodarczym.
6. Zagadnienie odszkodowań wojennych w polskim gospodarstwie leśnym.

Członkami Kongresu są wszyscy inżynierowie, technicy i osoby pracujące w zawodzie technicznym oraz interesujące się zagadnieniem planowania gospodarczego. Ponadto udział w Kongresie biorą w charakterze gości osoby zaproszone przez Naczelną Organizację Techniczną R. P.

Uczestnictwo zostało zgłoszone na formularzach, wydanych przez Komisję Organizacyjną Kongresu.

Osoby, które nadesłały w przewidzianych terminach kartę zgłoszenia udziału w Kongresie, otrzymają przed Kongresem „Przewodnik Kongresowy", numerowaną imienną kartę uczestnictwa, zniżkę kolejową, imienne karty zakwaterowania i wyżywienia oraz zagarażowania.

Osoby, które nie dopełniły w przewidzianym terminie warunku zgłoszenia udziału w Kongresie, nie mają zagwarantowanego zakwaterowania i wyżywienia.

Skróty referatów otrzyma uczestnik Kongresu w czasie od dnia 10 listopada b. r. pocztą. Skróty te, wydane przez organ N. O. T. „Przegląd Techniczny" w specjalnym numerze kongresowym, obejmą najważniejsze zagadnienia, omawiane w referatach na Kongresie.

Ponadto wszystkie czasopisma techniczne zobowiązały się wydrukować przed Kongresem pełne teksty referatów w zakresie swojej branży i specjalności, jeśli na to pozwolą okoliczności i względy techniki drukarskiej. Czasopisma techniczne z pełnymi tekstami referatów są również do otrzymania w Centralnym Biurze Informacyjnym Kongresu w Katowicach, przy ul. Kościuszki 112 (obok sali obrad plenum Kongresu).

Księga Kongresowa wyjdzie drukiem po Kongresie. Obejmować ona będzie wszystkie referaty wraz ze skrótem dyskusji i podaniem zapadłych na Kongresie uchwał. Referaty będą ułożone w kolejności zagadnień według poszczególnych sekcji Kongresu. Księga ta stanowić będzie próbę technicznej ekspertyzy obecnego gospodarczego położenia Polski, ze wskazaniem dróg rozwojowych na przyszłość.

Na podstawie zarządzenia Min. Komunikacji z dnia 6. IX. 1946 r. Nr G.-4-13-730/46 posiadaczom kart uczestnictwa przysługuje zniżka od cen biletów kolejowych na wszystkie pociągi 3 klasy w obie strony po 50% od taryfy normalnej.

Udział w Kongresie nie podlega opłatom.

Uczestnicy Kongresu ponoszą koszty:
a) przejazdów do Katowic i z Katowic do miejsca zamieszkania,
b) zakwaterowania w wysokości 100.— zł. za kwatery prywatne i 150. —zł. za kwatery w hotelach.

Powyższa stawka dotyczy opłaty za każdą dobę.

Każdy uczestik Kongresu, który zgłosił zakwaterowanie na karcie zgłoszenia i przesłał kartę zgłoszenia do Biura Kongresu w Warszawie w przewidzianych terminach, otrzyma pocztą kartę zakwaterowania.

Uczestnik Kongresu, który w karcie zgłoszenia na Kongres oświadczył, iż będzie korzystał z wyżywienia, przygotowanego przez Komisję Organizacyjną Kongresu, otrzyma kartę wyżywienia.

Podkomisja Organizacyjna Kongresu w Katowicach przygotowała dla uczestników Kongresu Techników Polskich wycieczki.

Wycieczki odbędą się w dniu 4 grudnia b. r. w ilości sumarycznej dla 600 osób.

W czasie trwania Kongresu służbę informacyjną pełnić będą:
a) Centralne Biuro Informacyjne Kongresu w Katowicach, przy ul. Kościuszki 112 (obok sali obrad plenum Kongresu).
b) Biuro Informacyjne w hallu hotelu „Monopol" w Katowicach, przy ul. Dworcowej 7 (naprzeciw dworca kolejowego) dla uczestników, przybywających na Kongres pociągami.
c) Biuro Informacyjne w Katowicach, przy ul. Francuskiej 1 dla uczestników, przybywających na Kongres samochodami.

Wszystkie budynki, związane z Kongresem, oznaczone będą odpowiednimi napisami.

W dniu 4-tym grudnia przypada uroczystość patronki górników św. Barbary. W dniu tym nie pracują kopalnie. W przeddzień, albo w samym dniu „Barbarki", odbywają się uroczystości górnicze: przyjmowanie do stanu górniczego z symbolicznym „skokiem przez skórę", przyznawanie dyplomów honorowych za 25-letnią i 40-letnią pracę w zawodzie górniczym, dekorowanie zasłużonych górników odznaczeniami państwowymi i wspólne zabawy z tradycyjnym programem t. zw. „Barbarka".

Centralny Zarząd Przemysłu Węglowego przygotował urządzenie „Barbarki" dla uczestników Kongresu oraz przez siebie zaproszonych gości — w dniu 3 grudnia, o godz. 22.00, w hali powystawowej (t. j. w sali obrad plenum Kongresu).

Na „Barbarce" przygrywać będą 2 orkiestry górnicze oraz odbędą się taneczne i chóralne występy zespołów świetlicowych. (Wstęp na „Barbarkę" za kartą uczestnictwa w Kongresie Techników Polskich oraz za zaproszeniami Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego.)

Prace przygotowawcze do Kongresu prowadzi Komisja Organizacyjna Kongresu Techników Polskich, Warszawa, ul. Lwowska 17 m. 3.

Wszystkie szczegółowe informacje o Kongresie znajdą uczestnicy w „Przewodniku Kongresowym".

STATYSTYKA

A. HUTNICTWO ŻELAZA

w tonach

Wytwórczość

Działy	Rok 1945 Ogółem (luty-wrzesień)	Rok 1945 wrzesień	Rok 1946 II kw.	Rok 1946 III kw.	Rok 1946 sierpień	Rok 1946 wrzesień	Rok 1946 Ogółem (styczeń-wrzesień)
I. **Koks**	227 058*)	52 969	228 197	240 256	82 379	79 243	685 282
II. **Surówka**							
Surówka martenowska	104 053	25 417	162 123	159 526	54 658	51 799	469 754
„ odlewnicza	8 709	3 184	18 927	13 890	1 519	4 979	37 297
„ hematytowa	—	—	4 453	11 793	7 330	2 811	18 946
„ zwierciadlista	—	—	1 775	2 850	735	480	8 255
„ fosforowa	—	—		579	579	—	579
Ferrostopy	754	754	3 455	2 925	1 010	1 260	9 373
Razem	113 516	29 355	190 733	191 563	65 831**)	61 329**)	544 204
III. **Stal**							
Wlewki	257 240	63 777	296 734	297 059	95 878	98 529	873 932
Odlewy staliwne	5 332	1 009	5 154	5 441	1 804	1 814	14 052
Razem	262 572	64 786	301 888	302 500	97 682	100 343	887 984
IV. **Wyroby walcowane**							
Półwytwory 1) w obrocie międzyhutniczym	37 932 (łącznie 1–3)	12 453 (łącznie 1–3)	50 077 (łącznie 1–3)	(46 628)	(15 859	(15 764)	(149 575)
„ 2) dla działów przetwórczych				2 975	1 203	1 772	2 975
„ 3) dla obcych (poza hutnictwem)				1 337	750	587	1 337
Szyny wraz z akcesoriami	36 652	10 312	33 036	40 285	13 569	18 508	108 301
Żelazo kształtowe i szerokostopowe pow. 80 m/m.	20 381	3 876	25 652	19 834	5 964	4 938	60 642
Żelazo prętowe i uniwersalne	57 576	10 924	49 448	45 934	15 848	16 527	142 846
Żelazo na drut (walcówka)	14 180	3 147	12 451	19 855	7 002	7 334	50 355
Taśmy walcowane na gorąco	3 588	511	6 812	7 668	2 757	2 632	20 613
Blachy	27 225	7 753	37 711	43 077	14 804	13 011	116 233
Stal we wszelkich gatunkach	4 915	888	7 636	8 440	3 185	2 335	24 974
Rury walcowane bez szwu	13 248	4 751	12 740	9 652	2 997	2 885	37 668
Razem 1)	177 765	42 162	185 486	199 057	68 079	70 529	565 944
V. **Rury spawane i ciągnione**							
Rury spawane	935	180	885	1 815	371	702	4 393
„ „ (Ferrum)	508	386	90	200	63	125	871
„ ciągnione	750	231	2 514	2 060	873	566	6 958
Łączniki do rur	86	6	50	94	26	35	193
Razem	2 279	803	3 539	4 169	1 333	1 428	12 415
VI. **Wyroby kute i prasowane**							
Zestawy kołowe i ich części	5 206	2 320	12 250	10 735	3 750	3 071	37 008
Odkówki	4 213	665	3 694	3 972	1 246	1 466	10 136
Razem	9 419	2 985	15 944	14 707	4 996	4 537	47 144
VII. **Wyroby działu przetwórczego**							
Wytwory zimno walcowane i ciągnione	3 082	873	6 834	7 810	2 646	2 614	19 715
Różne wyroby z blachy i blacha ocynkowana	7 243	1 542	7 476	6 870	2 541	2 230	20 503
Różne wyroby z drutu	1 058	270	740	979	354	341	2 485
Konstrukcje, maszyny i urządzenia i inne wyroby	7 999	2 199	9 552	9 242	3 438	3 094	28 442
Razem	18 382	4 884	24 602	24 901	8 979	8 279	71 145
VIII. **Odlewy żeliwne** Razem	6 236	1 930	10 270	12 099	4 074	4 170	31 660

1) Wyr. walcowane (począwszy od sierpnia 46) łącznie z półwytw. dla działów przetw. i dla obcych (bez półwytw. w obr. międzyhutn.).

*) Produkcja koksu w okresie kwiecień-wrzesień 1945 r.

**) Łącznie z Zakł. Starachowickimi (prod. w sierpniu 2 600 t, we wrześniu 2 500 t).

Liczba czynnych pieców

Wyszczególnienie[1])	1945			Rok 1946											
	wrzesień			czerwiec			lipiec			sierpień			wrzesień		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Wielkie piece	7	7	—	14	12	2	13	12	1	13	12	1*)	13	12	1*)
Piece martenowskie	27	24	3	41	34	7	40	34	6	41	35	6	40	33	7
Piece elektryczne	6	6	—	14	7	7	16	9	7	17	10	7	14	9	5

[1]) Liczby w rubr. a) dla całej Polski, w rubr. b) dla woj. Śląsko-Dąbr., c) dla pozostałych wojew.
*) pozatym czynny 1 wielki piec w Zakł. Starachowickich.

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946			
	wrzesień	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	52 396	71 967	73 828	75 827	78 894
w tym fizycznych	46 803	64 817	66 263	67 981	70 770
„ umysłowych	5 593	7 150	7 565	7 846	8 124

B. KOPALNICTWO RUD ŻELAZNYCH

1. Kopalnie rudy żelaznej.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	Rok 1945		Rok 1946				
	Ogółem (luty-wrzesień)	wrzesień	II kw.	III kw.	sierpień	wrzesień	Ogółem (stycz.-wrzesień)
Ogółem wydobyto	43 406 *)	15 607	99 901	125 281	42 253	40 666	308 912
w tym rudy ilastej i utlen.	.	13 172 (łącznie z rudą brunatną)	70 281	85 981	29 363	27 157	216 839
„ rudy brunatnej	.		11 282	9 692	3 216	3 152	29 716
„ rudy darniowej	.	1 160	6 210	16 285	5 120	6 155	25 965
„ rudy pirytowej	.	1 275	6 824	6 985	2 489	2 082	20 774
„ magnetytu	.	—	5 304	6 338	2 065	2 120	15 618

*) wydobycie rozpoczyna się od kwietnia 45.

Liczba czynnych zakładów

Rejony	Ogółem kopalń	Rok 1946			
		w tym w ruchu			
		czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	25	20	20	18	18
Konopiska (podrejon)	8	5	5	5	5
Borek (podrejon)	8	7	7	6	6
Staropolski	7	7	7	6	6
Dolno-Śląski	2	1	1	1	1

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946			
	wrzesień	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	3 185	5 829	5 915	6 090	6 264
w tym fizycznych	3 015	5 499	5 548	5 710	5 877
„ umysłowych	170	330	367	380	387

2. Grupa topników.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	Rok 1945		Rok 1946				
	Ogółem*) (luty-wrzesień)	wrzesień	II kw.	III kw	sierpień	wrzesień	Ogółem (styczeń-wrzesień)
Dolomit surowy	67 985	20 275	37 133	30 685	10 385	9 120	125 375
„ palony	634	234	1 371	1 508	497	487	4 168
Kamień wapienny	9 061	3 966	36 367	39 304	13 143	15 703	114 035
Wapno palone	7 365	2 191	19 351	20 053	6 823	7 002	54 054

*) produkcja rozpoczyna się od czerwca 45.

Liczba czynnych zakładów

	1945	Rok 1946				
	wrzesień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	8	15	14	14	14	14

Zatrudnienie

(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946			
	wrzesień	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	930	1 240	1 286	1 289	1 354
w tym fizycznych	877	1 131	1 160	1 162	1 215
„ umysłowych	53	109	126	127	139

C. HUTNICTWO CYNKU.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	Rok 1945		Rok 1946				
	Ogółem (luty-wrzesień)	wrzesień	II kw.	III kw.	sierpień	wrzesień	Ogółem (styczeń-wrzesień)
1. Kopalnie:							
Wydobyto rudy blendowej	115 335	23 064	125 608	147 185	51 678	48 665	377 432
Wydobyto rudy galmanowej	19 492	4 616	23 996	27 537	9 186	9 061	70 850
2. Zakłady wzbogacania:							
blenda	21 568	4 411	20 238	25 091	8 644	9 024	64 783
galena	1 679	361	1 893	2 600	957	879	6 295
galman	16 920	3 979	19 503	21 460	6 918	7 229	57 534
3. Huty tlenku cynku:							
tlenek spiekany	8 929	1 908	7 046	7 077	2 354	2 287	20 801
4. Prażalnie:							
blenda prażona i spiekana	26 035	5 147	16 938	18 029	6 394	5 618	49 582
piryt prażony	—	—	10 393	11 477	3 773	3 648	28 796
kwas siarkowy (50° Bé)	29 327	7 798	38 501	42 248	14 340	13 286	106 548
siarka	1 707	301	1 560	1 718	638	531	4 673
5. Huty cynku:							
cynk hutniczy	19 434	3 367	11 003	11 735	3 941	3 859	33 716
cynk elektrolityczny	4 453	605	1 772	3 597	1 209	1 200	6 906
6. Walcownie cynku:							
blacha cynkowa	5 686	1 284	6 322	7 934	2 709	2 707	19 889
7. Huta ołowiu:							
ołów rafinowany	3 904	649	2 119	2 205	756	741	6 398
glejta	47	—	179	227	115	22	406
minia	57	25	267	255	68	92	573
blacha ołowiana	231	77	107	354	87	137	649
inne wyroby	53	8	101	127	37	34	334
8. Zakłady kadmu:							
kadm	15,45	13,7	28,6	28,2	6,7	12,4	84,3

Liczba czynnych zakładów

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946			
	wrzesień	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Kopalnie rud	4	4	4	4	4
Zakłady przeróbki mechanicznej	2	2	3	3	3
Huty tlenku cynku	—	2	2	2	2
Prażalnie	5	6	6	6	6
Huty cynku i ołowiu*)	5	6	6	6	6
ilość pieców w ruchu	24	28	28	28	28
ilość system. elektrolit.	1	1	1	2	2
Walcownie cynku	3	3	3	4	4
Zakłady kadmu	2	2	2	1	2

*) w tym 1 huta ołowiu

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946			
	wrzesień	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	9 749	11 423	11 858	12 117	12 325
w tym fizycznych	8 570	10 016	10 458	10 687	10 867
„ umysłowych	1 179	1 407	1 400	1 430	1 458

D. PRZEMYSŁ MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	Rok 1945		Rok 1946				
	Ogółem*) (luty-wrzesień)	wrzesień	II kw.	III kw.	sierpień	wrzesień	Ogółem (styczeń-wrzesień)
Kopaliny	.	.	33 695	43 227	13 284	16 700	99 884
Szamot	8 806	3 981	16 354	24 392	8 504	8 353	53 353
Dynas	2 328	1 146	5 542	7 667	2 538	2 785	16 970
Magnezyt	519	171	1 446	1 203	412	402	3 809
Grafit	—	—	10	7	4	—	30
Boksyt	—	—	4	19	—	19	243
Zaprawy i mieliwo	475	475	6 869	8 137	2 719	2 875	19 950
Magnezyt prażony	—	—	677	1 691	661	511	2 956
Różne	1 091	342	3 021	3 243	1 330	805	8 127

*) produkcja rozpoczyna się od lipca 45.

Liczba czynnych zakładów

	1945	Rok 1946				
	wrzesień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	8	17	18	18	18	18

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	1945	Rok 1946				
	wrzesień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień
Ogółem	2 208	4 835	4 551	4 870	5 185	5 344
w tym fizycznych	.	4 247	3 928	4 210	4 479	4 627
„ umysłowych	.	588	623	660	706	717

Podstawą i warunkiem wzrostu naszej kultury i dobrobytu jest pełne wykorzystanie i dalsze podniesienie obecnego poziomu techniki w przemyśle, w rolnictwie, w transporcie i komunikacji.

Nie można być krajem przodującym w dziedzinie kultury przy słabszym w porównaniu z innymi poziomie techniki.

Nowoczesna, postępowa technika — to najlepsza gwarancja siły, wielkości i pełnego zwycięstwa demokracji polskiej.

Bolesław Bierut